

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

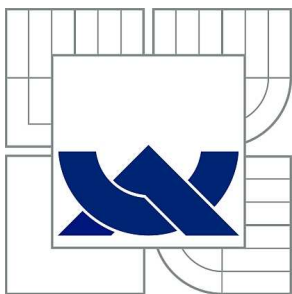
REOLOGIE HUMINOVÉHO GELU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

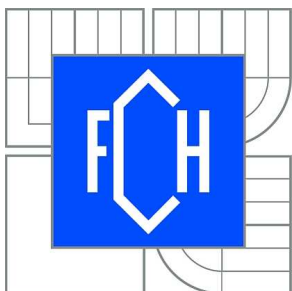
JIŘÍ SMILEK

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## REOLOGIE HUMINOVÉHO GELU

RHEOLOGY OF HUMIC GEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JIŘÍ SMILEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,  
Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0472/2009</b>	Akademický rok: <b>2009/2010</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Jiří Smilek</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.</b>	
Konzultanti:	Ing. Petr Sedláček, Ph.D.	

### Název bakalářské práce:

Reologie huminového gelu

### Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je stanovení viskoelastických vlastností huminového gelu v závislosti na metodě přípravy a posouzení vlivu přídavku vícemocných kovových iontů na reologické vlastnosti gelu.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Jiří Smilek  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium vlivu modifikace metody přípravy fyzikálně síťovaných hydrogelů huminových kyselin na (převážně reologické) vlastnosti výsledného materiálu. Hlavními aspekty přípravy, jejichž vliv byl studován, byly přítomnost kyselých nečistot v gelu, přidavek solí vícemocných kationtů v průběhu gelace resp. po gelaci a sledovanými parametry výsledného materiálu byly vnitřní pH gelu, obsah sušiny a především základní viskoelastické charakteristiky.

## **ABSTRACT**

The main aim of the bachelor thesis was to test several modifications of humic hydrogels' preparation method and to discuss their effects on mainly viscoelastic properties of resulting materials. Main conditions, tested in the experimental part, were presence of acidic impurities from the gelation step in the gel and an addition of cations with a higher valence during or after the preparation step. The most important evaluated parameters of the materials were inner pH, solid content and mainly basic viscoelastic characteristics.

### **Klíčové slova**

huminové kyseliny, reologie, hydrogely

### **Key words**

humic acids, rheology, hydrogels

SMILEK, J. *Reologie huminového gelu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

Jiří Smilek

### *Poděkování:*

*Na tomto místě bych velmi rád poděkoval vedoucí mojí bakalářské práce doc. Ing. Martině Klučákové Ph.D. za poskytnuté materiály a rady potřebné pro vypracování bakalářské práce. Mé poděkování patří také Ing. Petru Sedláčkovi Ph.D. za poskytnutí velkého množství osobních konzultací, cenných rad pro zpracování bakalářské práce a především pomoc při řešení experimentální části.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>CÍL PRÁCE.....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>8</b>
<b>3.1</b>	<b>Huminové látky.....</b>	<b>8</b>
3.1.1	Dělení huminových látek.....	8
3.1.2	Huminové kyseliny.....	9
3.1.3	Struktura huminových kyselin.....	10
3.1.4	Vazebné možnosti huminových kyselin.....	12
3.1.5	Využití huminových kyselin.....	14
3.1.6	Imobilizace huminových kyselin.....	15
<b>3.2</b>	<b>Základní rozdělení gelů a jejich vznik.....</b>	<b>16</b>
3.2.1	Gelové disperzní systémy.....	16
3.2.2	Klasifikace gelů.....	17
3.2.3	Využití gelů.....	17
<b>3.3</b>	<b>Reologie.....</b>	<b>18</b>
3.3.1	Mechanické vlastnosti gelů.....	18
3.3.2	Viskoelastická gelů.....	20
3.3.3	Metody sledování viskoelastických vlastností gelů.....	22
3.3.4	Dynamické testy – oscilace.....	23
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Použité chemikálie.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2</b>	<b>Použité přístroje.....</b>	<b>27</b>
<b>4.3</b>	<b>Příprava hydrogelů huminových kyselin.....</b>	<b>27</b>
<b>4.4</b>	<b>Dialýza nečistot z huminového hydrogelu.....</b>	<b>28</b>
<b>4.5</b>	<b>Zjišťování obsahu pevného podílu ve struktuře hydrogelu.....</b>	<b>29</b>
<b>4.6</b>	<b>Oscilační testy.....</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>DISKUZE A VÝSLEDKY.....</b>	<b>31</b>
<b>5.1</b>	<b>Charakterizace základního hydrogelu.....</b>	<b>31</b>
<b>5.2</b>	<b>Dialyzační experimenty.....</b>	<b>31</b>
5.2.1	Vliv doby dialýzy na viskoelastické vlastnosti základního hydrogelu.....	33
<b>5.3</b>	<b>Příprava hydrogelů síťovaných kovovými ionty.....</b>	<b>35</b>
5.3.1	Viskoelastické vlastnosti síťovaných hydrogelů.....	36
<b>5.4</b>	<b>Příprava huminových hydrogelů s inkorporovanými měďnatými ionty.....</b>	<b>40</b>
5.4.1	Viskoelastické vlastnosti hydrogelů s inkorporovanými měďnatými ionty.....	41
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA.....</b>	<b>45</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....</b>	<b>48</b>
<b>8.1</b>	<b>Použité zkratky.....</b>	<b>48</b>
<b>8.2</b>	<b>Použité symboly.....</b>	<b>48</b>
<b>9</b>	<b>PŘÍLOHY.....</b>	<b>49</b>

# 1 ÚVOD

S expanzí a zdokonalováním zemědělské a průmyslové výroby je neblaze spjata znečišťování životního prostředí. Jedná se o celosvětový problém, lidstvo jako celek se musí vypořádat s tímto nelehkým úkolem a tento negativní vývoj v co nejkratší době zastavit. K řešení tohoto problému může přispět samotná půda, jejíž nedílnou součástí jsou huminové látky, které mohou být izolovány právě z půdy. Zemědělská půda je ovšem v dnešní době značně vyčerpaná, což je způsobeno používáním různých neekologických hnojiv, kyselými dešti apod. Působením všech těchto negativních vlivů ztrácí přirozený obsah minerálů a také huminových látek. Huminové látky mohou být izolovány i z jiných zdrojů než je půda, například z lignitu či uhlí. Tyto huminové látky mohou být inkorporovány do půdy, což výrazně přispívá ke zlepšení jejich vlastností. Jedna z frakcí huminových látek, konkrétně huminové kyseliny vynikají potřebnou vlastností, mohou být imobilizovány různými činidly (biopolymery, nízkomolekulární sloučeniny kovů).

Huminové kyseliny jsou schopny tvořit s vícemocnými kovovými ionty poměrně stabilní komplexy, zabudovávat ionty těžkých kovů do své struktury a tím pádem omezovat jejich pohyblivost, biologickou dostupnost a chemické znečištění půdy. Imobilizace těžkých kovů v půdě a vodním prostředí je v současné době předmětem výzkumu. Huminové kyseliny se v přírodě vyskytují nejen v pevné formě, ale ve velké míře také ve formě koloidních roztoků a hydrogelů s velkým obsahem vody. Pro studium vlastností huminových kyselin v laboratorním prostředí je tedy výhodné připravit poměrně nenáročnou cestou hydrogelovou formu huminových kyselin, která je schopna velmi dobře simulovat podmínky, které nastávají v přírodě. Jednou z důležitých vlastností huminových kyselin je schopnost síťování vícemocnými ionty přechodných kovů, při němž dochází ke vzniku hydrogelu. Vzniklý hydrogel může být podroben detailnějšímu zkoumání a charakterizaci například v podobě měření reologických vlastností.

## 2 CÍL PRÁCE

Hlavní náplní této bakalářské práce byla optimalizace přípravy hydrogelové formy huminových kyselin jako vhodného modelového média pro experimentální studium funkce huminových látek v jejich přirozených prostředích. V experimentální části přiložené práce byl studován vliv různých parametrů přípravy (přítomnost kyselých nečistot v hydrogelu, obsah vícemocných iontů) na vlastnosti výsledného materiálu. Jako vhodný prostředek pro objektivní hodnocení konzistence hydrogelů byly zvoleny jednoduché oscilační viskoelastické testy.



## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 Huminové látky

Huminové látky (HL) jsou převážně cyklické sloučeniny aromatického charakteru vyskytující se nejčastěji v půdě a kaustobiolitech (hořlavé sedimenty organogenního původu) [18] například rašelina, hnědé uhlí, lignit nebo ropa [1]. Huminové látky jsou jednou ze základních složek uhelné hmoty. U relativně mladých materiálů jako je lignit tvoří majoritní hmotnostní podíl (až 85 hm. % celkové hmotnosti). V případě rašeliny či hnědého uhlí, které vznikly oproti zmiňovanému lignitu dříve, tvoří HL 10–40 hm. % celkové hmotnosti [3]. Huminové látky jsou pravděpodobně nejrozšířenější přírodní organické látky tvořící více než 80 % půdní organické hmoty. I přes široké rozšíření huminových látek v oblasti živé i neživé přírody, existují stále ještě nejasnosti o jejich syntéze, chemické struktuře a reakcích. Půdní huminové látky vznikají procesem zvaným humifikace, což je půdotvorný pochod, při kterém dochází vlivem složitých chemických, biologických a chemicko-biologických procesů k částečnému rozkladu mrtvé organické hmoty, popřípadě syntetickou aktivitou mikroorganismů. V posledních letech byla prokázána přítomnost huminových látek i v jiných sférách živé (trávicí trakt živočichů, krev) či neživé přírody (voda) [7].

Huminové látky se vyznačují vysokou odolností vůči rozkladu. V roztoku se chovají jako lyofobní koloidy s velkou sorpční schopností. Izoelektrický bod huminových látek leží v kyselé oblasti [6].




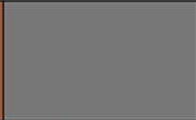

Obsah HL v přírodních matricích kolísá od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (běžné zeminy) až k desítkám procent (hnědé uhlí). Mimořádně vysoký obsah vykazuje lignit a rašelina – až 85 hm.% [2], proto se uvedené materiály jeví jako vhodné alternativní zdroje HL pro celou řadu aplikací (viz kap. 3.1.5).

#### 3.1.1 Dělení huminových látek

I když je chemická struktura huminových látek dosti podobná, existují zde rozdíly, které je nutno zdůraznit. Podle [3] mohou být huminové látky rozděleny podle rozpustnosti při různém pH do tří skupin (frakcí):

- huminové kyseliny (HK),
- fulvinové kyseliny (FK),
- huminy (HU).

HK jsou rozpustné v alkalických roztocích, ovšem při okyselení alkalického roztoku na  $\text{pH} < 2$  huminové kyseliny precipitují. FK jsou rozpustné při všech hodnotách pH narozdíl od ostatních druhů HL. HU jsou nerozpustné jak v zásaditých tak v kyselých roztocích. Důvod nerozpustnosti HK v roztocích s  $\text{pH} < 2$  je dán tím, že při takto nízkém pH dochází k protonaci karboxylových skupin přítomných v HK, která vede až k jejich vysrážení [3]. FK obsahují ve své struktuře větší množství karboxylových skupin a menší množství aromatických skupin, tím pádem jsou rozpustné při jakémkoliv pH. Nerozpustnost HU je dána existencí pevných vazeb mezi huminy a anorganickou složkou půdy.

Huminové látky				
fulvinové kyseliny		humínové kyseliny		huminy
				
2 000	nárůst molekulové hmotnosti			30 000
45 %	nárůst obsahu uhlíku			62 %
48 %	pokles obsahu kyslíku			30 %
	pokles kyselosti			
	pokles stupně rozpustnosti			

Obr. 1 Vlastnosti huminových látek [3]

Jak je zřejmé z Obr. 1, zbarvení, chemické a fyzikální vlastnosti a zastoupení majoritních prvků tvořících HL v jednotlivých frakcích je značně rozdílné. Fulvinové kyseliny se vyznačují žluto-hnědou barvou a nižší molekulovou hmotností než huminové kyseliny a huminy. Huminové kyseliny mají většinou hnědou popřípadě šedou barvu. Dále je z Obr. 1 patrné, že s rostoucí molekulovou hmotností se mění procentuální zastoupení prvků, konkrétně uhlíku a kyslíku. Huminové kyseliny obsahují vyšší množství uhlíku a nižší množství kyslíku než fulvinové kyseliny. Molekulová hmotnost také ovlivňuje kyselost a stupeň polymerace jednotlivých frakcí huminových látek. Fulvinové kyseliny se vyznačují vyšší kyselostí než huminové kyseliny, což je způsobeno přítomností většího množství funkčních skupin kyselého charakteru, konkrétně karboxylových skupin –COOH.

### 3.1.2 Huminové kyseliny

Hlavními prvky, ze kterých jsou složeny huminové kyseliny jsou dusík, kyslík, uhlík a vodík. Exaktní struktura HK stále není jednoznačně objasněna, existují pouze hypotetické teze, které navrhuji modelovou strukturu HK (viz kap. 3.1.3). Nejjednodušším způsobem, jak charakterizovat huminové kyseliny je vyjádření zastoupení jednotlivých prvků. Běžně HK obsahují 52–62 hm. % uhlíku, 30–39 hm. % kyslíku, 3–5 hm. % dusíku a 2,5–5 hm. % vodíku. Je známo, že huminové kyseliny jsou poměrně velké částice (6–8 nm) kulovitěho tvaru a jejich roztoky mají koloidní povahu [4]. Huminové kyseliny mohou být dále členěny na hnědé HK (nekoagulují přidavkem elektrolytu v alkalickém prostředí) a šedé HK, u nichž dochází ke snadné koagulaci přidavkem elektrolytu. Frakce HK rozpustná v alkoholu se označuje jako *kyselina hymatomelanová*. Šedé HK mají silnou schopnost sorpce  $\text{Ca}^{2+}$  iontů – vytvářejí humus neutrální a nasycený, zatímco hnědé HK tvoří silné hydrofilní koloidy, nesnadno koagulující. Vytváří tak kyselý, nenasycený humus [4].

Přítomnost huminových kyselin ve vodě se projevuje charakteristickým zbarvením, popřípadě pachutí, zbarvují vodu žlutě až hnědě. Vadí především v průmyslových odvětvích, kde mohou znehodnocovat kvalitu výrobků svým zbarvením např. papírenský nebo textilní průmysl. Z hygienického hlediska jsou prakticky nezávadné. Za prahovou koncentraci z hlediska toxicity podle [1] se považuje koncentrace v pitné vodě přibližně  $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

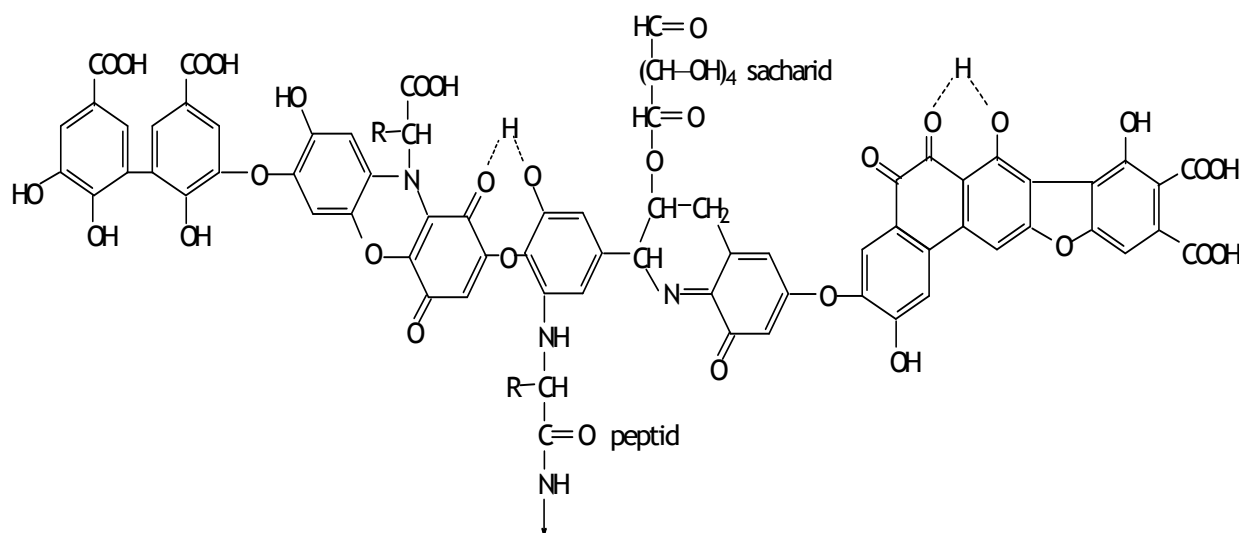
### 3.1.3 Struktura huminových kyselin

Struktura huminových kyselin je velmi rozmanitá a v dnešní době je předmětem neustálého zkoumání. Znalost struktury huminových kyselin je nezbytná k pochopení jejich funkce v přírodě.

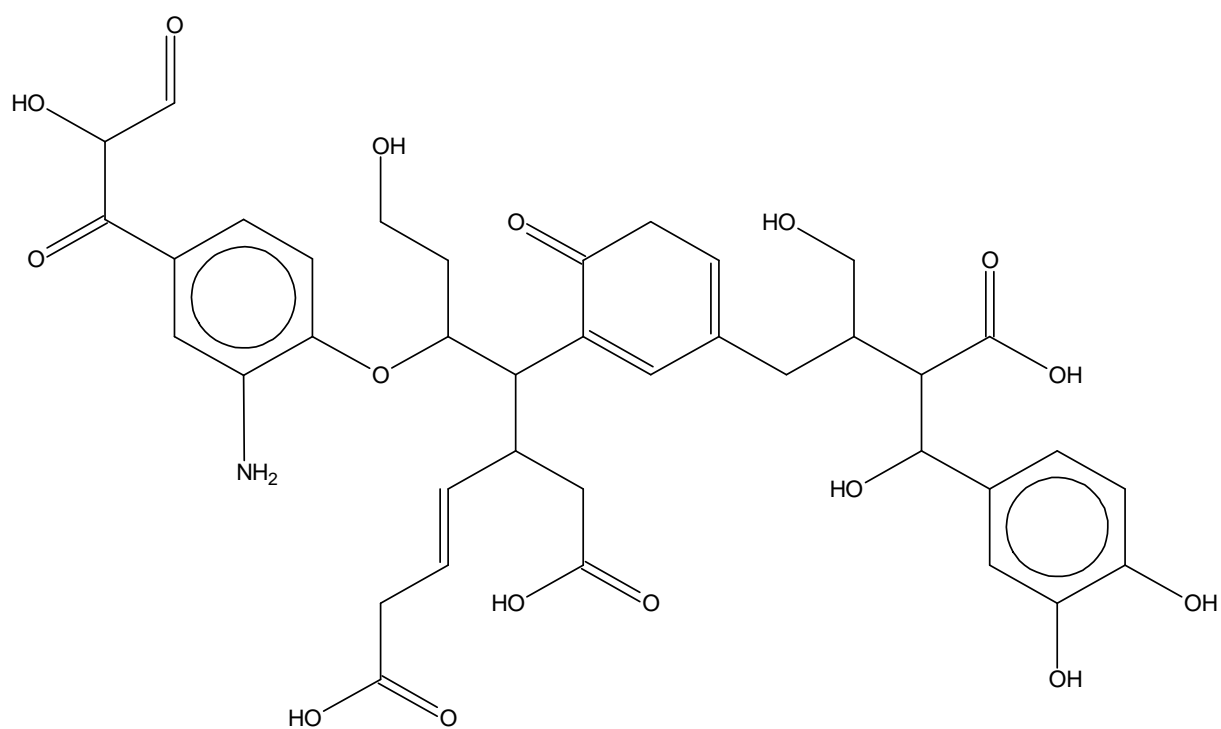
Huminové látky tvoří heterogenní směs sloučenin, pro které žádný strukturní vzorec stačit nebude. Huminové kyseliny jsou poměrně složité komplexy aromatických makromolekul s aminokyselinami, cukry, peptidy, alifatickými sloučeninami podílejících se na spojení aromatických skupin. Jedna z historických, hypotetických struktur huminových kyselin je uvedena na Obr. 2, obsahuje mimo jiné volné a vázané fenolické  $\text{—OH}$  skupiny, chinoidní struktury a kyslík popřípadě dusík, který slouží jako můstek ve spojování jednotlivých jednotek. Ve struktuře huminových kyselin jsou také různě rozmístěny karboxylové skupiny  $\text{—COOH}$ , které jsou zodpovědné za kyselost huminových kyselin. Právě karboxylové skupiny společně s fenolovými skupinami  $\text{—OH}$  jsou pravděpodobně zodpovědné za jednu z největších předností HK – schopnost tvořit s kovovými ionty stabilní komplexní sloučeniny (viz kap. 3.1.5). Struktura huminových kyselin se také odvíjí od místa naleziště, zdroje (lignit, půda, rašelina) a v neposlední řadě způsobu extrakce [3].

Z historického hlediska má nejdelší tradici struktura dle Stevensona [6], která předpokládá makromolekulární strukturu huminových kyselin. Struktura dle Stevensona patří mezi tzv. polymerní koncepty, která uvažuje huminové kyseliny jako ohybné polyelektrolyty, zaujímající konformaci náhodného klubka, jehož tvar se řídí náboji na konci řetězců, aktuálním pH a přesným složením huminové kyseliny. S postupem času a rozvojem různých analytických metod (chromatografie, NMR) docházelo k neshodě mezi dříve přijímaným polymerním konceptem a nově získanými experimentálními výsledky. Podle [19] jsou přírodní huminové látky relativně nízkomolekulární ( $< 2 \text{ kDa}$ ), které jsou vzájemně poutány nekovalentními interakcemi (slabé fyzikální vazby respektive komplexace s vícemocnými kationty). Příklad běžně používaného Steelinkova modelu [17] huminové kyseliny je uveden na Obr. 3.

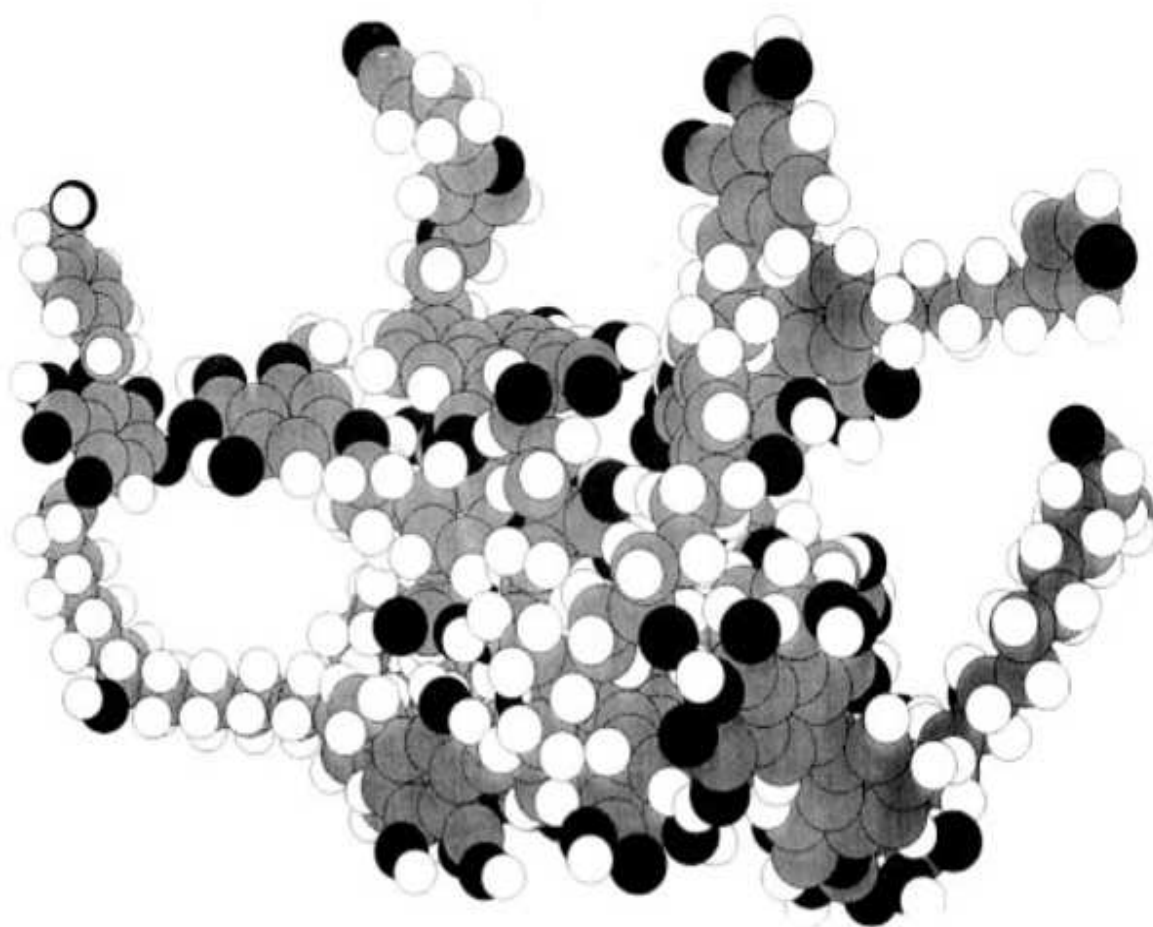
Kombinační model [19] spojuje jak polymerní koncept, tak huminové kyseliny jako nízkomolekulární látky do jedné teorie. Huminové látky jsou podle něho nízkomolekulární, oligomerní, tak také polymerní sloučeniny, které jsou vzájemně vázány slabými vazebnými interakcemi.



Obr. 2 Historická představa struktury huminové kyseliny podle Stevensona [6]



Obr. 3 Steelinkův model huminové kyseliny podle [17]



Obr. 4 Počítačový model huminové kyseliny podle [13]

Dalším důležitým faktorem je zastoupení jednotlivých funkčních skupin ve struktuře HK. Tento faktor rozhoduje mimo jiné o celkové kyselosti HK. Hmotnostní zastoupení funkčních skupin podle [1] je uvedeno v Tab. 1. V literatuře je velmi často uváděn poměr zastoupení C/O a C/H ve struktuře huminových kyselin. Z tohoto poměru lze jednoduše odhadnout zastoupení jednotlivých funkčních skupin v huminových látkách [7].

Tab. 1 Zastoupení uhlíku v jednotlivých typech funkčních skupin v HK [1]

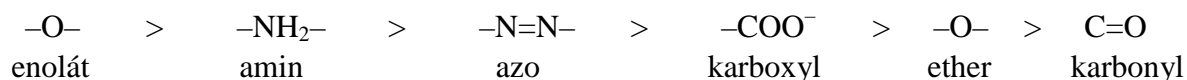
Funkční skupina	w [hm.%]
–COOH	4,4
–OH (alkohol)	3,3
–OH (fenol)	1,9
–C=O	1,2
–OCH <sub>3</sub>	0,3

### 3.1.4 Vazebné možnosti huminových kyselin

Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.1.3, huminové kyseliny jsou složitý agregační komplex, který obsahuje ve své struktuře poměrně velké množství funkčních skupin, které jsou schopny

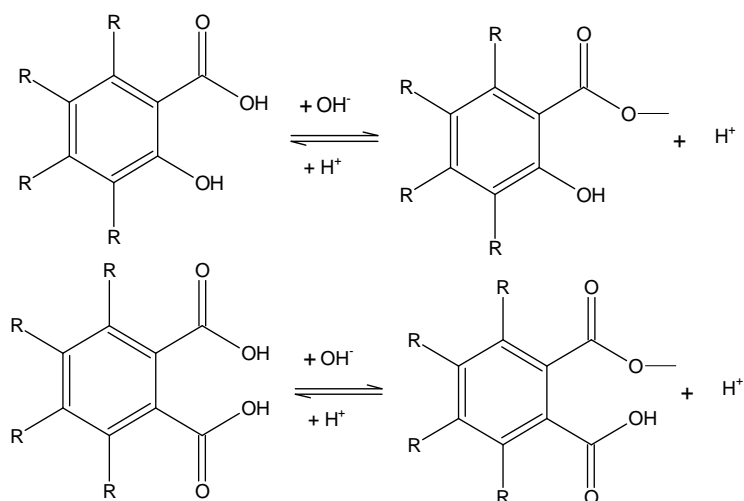
interakce s různými typy chemických sloučenin. Díky vysokému obsahu kyslíku ve struktuře huminových kyselin jsou kovové ionty vázány prioritně kyslíkatými skupinami [7], tudíž enolátovou skupinou  $-\text{O}-$  a skupinou karboxylovou  $-\text{COOH}$ . Kovové ionty poté tvoří společně s huminovými kyselinami kovové komplexy, které výrazně mění vlastnosti původních huminových kyselin. Ionty těžkých kovů se váží na karboxylovou skupinu huminových kyselin především koordinační vazbou. Vzhledem k tomu, že se jedná o silnou vazbu, vzniklé komplexy jsou poměrně stabilní.

Pro interakci s ionty přechodných kovů obecně afinita organických funkčních skupin klesá v pořadí [7]:

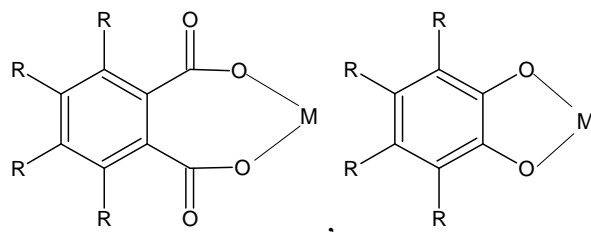


Afinita karboxylové skupiny ke kovovým iontům se zvyšuje v přítomnosti další kyslíkaté funkční skupiny v ortho poloze vzhledem ke karboxylové skupině, vznikají tak bifunkční koordinační místa [7].

V HK to jsou především salicylové nebo dikarboxylové typy:



Uspořádání fenolických skupin vůči karboxylovým skupinám je vhodné pro vytvoření stabilní komplexů, poutaných silnými vazbami. Pokud by se fenolická skupina nacházela v poloze meta nebo para vůči karboxylové skupině, k vytvoření komplexu by nedošlo.



K vytvoření komplexu dojde také v případě, že dvě karboxylové skupiny jsou vůči sobě v ortho poloze. Vázání kovového iontu přes dvě karboxylové skupiny se vyznačuje nižším chelatujícím efektem. Vazba kovu na dvě fenolické skupiny v ortho poloze je slabší kvůli

relativně nízké vazebné energii fenolického kyslíku s kovy při vytváření poměrně napnutého pětičlenného chelatujícího kruhu.

Vzhledem k tomu, že huminové kyseliny se v roztoku chovají jako polyanionty, vícemocné kovové ionty s velkou afinitou vzhledem k HK jsou schopny síťovat huminové kyseliny. Takto může vzniknout hydrogel huminových kyselin z roztoku humátu a chloridu měďnatého, který obsahuje právě ionty  $\text{Cu}^{2+}$ , které zapříčiní síťování huminových kyselin a vznik hydrogelu odlišných vlastností oproti tradičně připravovanému hydrogelu – srážení roztoku humátu koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou [10].

Ze struktury huminových kyselin vyplývá, že tyto složité látky mohou tvořit několik různých typů vazebných interakcí počínaje iontovou vazbou, kterou jsou schopny HK tvořit s ionty alkalických kovů. Z hlediska vázání iontů těžkých kovů je nejdůležitější vazbou koordinační vazba, na jejímž formování se podílí především karboxylová, enolátová a fenolická skupina [6]. Vznik koordinační vazby významně ovlivňuje hodnota pH. Při nižším pH (slabě kyselé) se na vzniku koordinační vazby podílí karboxylové skupiny, zatímco při vyšších hodnotách pH ( $\text{pH} > 7$ ), se na vzniku koordinační vazby podílejí i skupiny fenolické. Dalším typem vazebných interakcí jsou vodíkové můstky a Van der Waalsovy síly, které se podílejí na vázání huminových látek v přírodě na jíly [6].

### 3.1.5 Využití huminových kyselin

Lidé využívali cenných vlastností huminových látek již od pradávna, aniž by měli představu o charakteru či původu huminových látek. Aplikace rozkladných produktů živočišného a rostlinného původu coby hnojiva při zušlechťování a zlepšování vlastností půd byla a je velmi známou kapitolou využití huminových látek.

Huminové látky mají široké spektrum využití počínaje energetickým průmyslem přes zemědělství až po stavebnictví. Rozmanitá struktura huminových látek a také různorodé zastoupení funkčních skupin řadí tyto sloučeniny k látkám s vysokým potenciálem využitelným v budoucnosti [5]. Jednou z nejvýznamnějších vlastností huminových látek je schopnost vázat ionty těžkých kovů za vzniku poměrně stabilních komplexů. Zabudovávání těžkých kovů do jejich struktury tak významnou měrou přispívá k odstraňování těžkých kovů z koloběhu vody v přírodě [5].

Využití huminových kyselin by se dalo rozdělit do čtyř základních skupin:

- *Zemědělství* – huminové látky beze sporu patří do tohoto odvětví nejen kvůli tomu, že jsou samotnou součástí půdy, ale také díky tomu, že se používají jako aditiva do různých hnojiv. Huminové látky pozitivně působí na zadržování vody a živin v půdě, hrají svou roli také při vytváření pórů v půdě a v neposlední řadě stimulují vývoj mikrofóry [7]. Dále je možno huminové látky využít jako přísada do krmiv pro hospodářská zvířata díky jejich schopnosti optimalizace pH v jejich trávicím traktu [4].
- *Průmysl* – huminové látky nacházejí celou řadu uplatnění také v průmyslu. Například ve stavebnictví, zde je možné využít příznivých vlastností huminových látek při výrobě cementových aditiv, jež se uplatňují při regulaci tvrdnutí betonu. Další aplikace huminových látek je v kožedělném průmyslu, kde se dříve používaly jako barviva, ovšem dnes je možné použít tyto sloučeniny i pro moření kůže [7]. V dřevařském odvětví se HL používají k povrchovým úpravám materiálů, konkrétně k moření a také k ochraně nátěrů. V keramickém a metalurgickém průmyslu nacházejí tyto látky uplatnění v podobě zvyšování mechanické pevnosti.

- *Životní prostředí* – jak již bylo řečeno v úvodu využití huminových látek, jednou z nejvýznamnějších vlastností HL je schopnost vytvářet s ionty kovů stabilní komplexy a tím pádem HL jsou schopny přispívat k odstraňování těžkých kovů z ekosystému [10]. HL jsou schopny odstraňovat z životního prostředí nejen ionty těžkých kovů a tím snižovat jejich toxicitu, ale také jiné škodlivé látky jako jsou kyanidy, pesticidy či různé polycyklické sloučeniny.
- Potenciální využití hydrogelových forem reaktivních biopolymerů v oblasti nosičů s řízeným uvolňováním látek je v posledních letech těžištěm zájmu především ve *farmacii* a *biomedicině* [7]. Hlavní nevýhodou rozsáhlejšího použití HK v tomto oboru představuje velmi tmavé zbarvení, které není možné odstranit klasickými bělícími prostředky za současného zachování původních vlastností huminových kyselin. Dalším faktem, který limituje použití HK ve farmacii je ten, že mohou způsobovat mutagenезi DNA [32]. Velmi dobré review o aplikacích HK v biomedicině stejně jako potenciální zdravotní rizika nabízí reference [33].

### 3.1.6 Imobilizace huminových kyselin

Jak již bylo zmíněno výše, huminové kyseliny hrají v přírodě důležitou roli především kvůli svým sorpčním schopnostem vůči polutanům. Huminové kyseliny se většinou vyskytují v práškové formě. Tato forma není příliš vhodná pro aplikaci do ekosystému vzhledem k nízké odolnosti proti erozi (déšť, vítr). Jako vhodná forma pro transport HK do půdy či vody se jeví hydrogel, vzhledem k tomu, že obsahuje až 90 hm. % vody, nepodléhá tak lehce erozi jako forma prášková. Sorpční charakteristika HK je v současnosti hlavním cílem mnoha experimentů. Tyto experimenty jsou však velmi často zmařeny faktem, že HK jsou poměrně obtížně separizovatelné z jejich roztoku. Řešením tohoto problému je imobilizace huminových kyselin. Imobilizací HK je v tomto případě rozuměno síťování huminových kyselin rozpuštěných většinou v alkalickém prostředí různými činidly (biopolymery, chloridy vícemocných kovů).

Velmi dobré review o této problematice přináší práce autorů M. Klavis a L. Eglite [23]. Schopnost imobilizace huminových kyselin různými činidly vede ke změnám vlastností výsledných hydrogelů. K imobilizaci HK byly v této práci použity následující látky: Merrifieldova pryskyřice, epoxypopyl celulóza a karbodiimidy. Práce [23] mimo jiné uvádí, že připravené hydrogely, které vzniknou imobilizováním huminových kyselin mohou být potenciálně využity jako velmi dobré sorbenty, především pro odstranění různých organických molekul či iontů těžkých kovů z životního prostředí.

Jiná práce autorů Y. Laor, Ch. Zolkov, R. Armon [24] zabývající se touto problematikou se zaměřuje na porovnání sorpčních schopností různých huminových kyselin (komerčně dodávané, izolované z rašeliny, izolované z půdy). Jako sorbovaná látka byl v tomto experimentu použit pyren. Nejlepšími sorpčními vlastnostmi vynikaly huminové kyseliny izolované z rašeliny a komerčně dodávané HK, zatímco sorpční schopnosti huminových kyselin izolovaných z půdy nebyly tak dobré. Výše uvedená práce [24] se také zabývá experimenty spojenými se sorpční schopností fulvinových kyselin. Polutanty nejsou schopny imobilizovat fulvinové kyseliny, tento fakt je pravděpodobně způsoben nižší molekulovou hmotností a menším počtem funkčních skupin, oproti huminovým kyselinám.

Imobilizačními schopnostmi komerčně dodávaných huminových kyselin se zabývají ve své práci autoři L.K. Koopal, Y. Yang a kol. [25]. Huminové kyseliny byly v této práci



imobilizovány na oxid křemičitý, jehož výhody jsou podle [25] následující: v přírodě přicházejí huminové kyseliny často do styku s oxidem křemičitým. Kromě toho, křemen a jeho deriváty mohou být použity v chromatografii vzhledem k jeho excelentní mechanické pevnosti, dobře definovatelným strukturním parametrům (specifický povrch, tvar částic, pórovitost). Neoddiskutovatelnou výhodou oxidu křemičitého je také jeho chemická stabilita.

Použití huminových kyselin v gelové formě přináší několik výhod: mohou být připraveny vzorky o přesně daném tvaru a velikosti, což se dá využít při experimentálním modelování a matematickém popisu transportu polutantů v tomto materiálu, ale především gelová forma simuluje podmínky, které nastávají v přírodě. Stejně jako v přírodě, tak i v hydrogelové formě jsou HK pouze částečně rozpuštěny. Voda má v obou prostředích majoritní zastoupení, výrazně se tak mění například sorpční schopnosti HK.

Studiem transportních schopností a imobilizací HK měďnatými ionty se zabývá práce autorů M. Klučákové a P. Sedláčka [27]. Jako modelový kovový ion byla vybrána měď, jelikož disponuje velkou afinitou vzhledem k huminovým kyselinám. Další výhodou měďnatých iontů je dobrá stabilita vznikajících komplexů HK-měď. Autoři se v této práci zaměřili na určení difúzního koeficientu mědi v hydrogelu připraveném klasickým způsobem stejně jako v kap. 4.3 a dalším difúzním experimentům v tomto systému.

Imobilizované huminové kyseliny jsou využívány hlavně jako selektivní sorbenty s vysokou sorpční kapacitou iontů těžkých kovů nebo xenobiotik. Příklady rozsáhlých aplikací imobilizovaných huminových kyselin přináší práce autorů H. Seki, A. Suzuki, I. Kashiki [26].

## 3.2 Základní rozdělení gelů a jejich vznik

### 3.2.1 Gelové disperzní systémy

Disperzní systém je termodynamický systém tvořený minimálně dvěma fázemi. Jedna fáze tvoří disperzní prostředí (dispergens) a druhá fáze se nazývá dispergovaná látka (disperzum). Gely jsou disperze tuhých látek v kapalinách. Dispergované látky jsou v tomto případě tuhé látky, jejich spojováním vzniká síťovaná struktura obvykle koloidní velikosti.

Podle [7] dělíme disperzní soustavy na:

- analyticky disperzní – rozptýlené částice jsou menší než 1 nm,
- koloidně disperzní – dispergovanou fází tvoří částice velikosti 1 až 1000 nm,
- hrubě disperzní – velikost částic se pohybuje nad hodnotou 1000 nm.

Z hlediska struktury definujeme gely jako systémy tvořené trojrozměrnou sítí, vytvářející souvislou strukturu, prostupující celým disperzním prostředím. Spojité tedy není jen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl. Disperzní částice jsou pevně uzavřeny v disperzním prostředí, tím pádem nejsou schopny vykonávat nezávislý pohyb. Je jim umožněno vykonávat pouze vibrační pohyb. Síly, které takto poutají disperzní částice se nazývají *adhezí síly*.

### 3.2.2 Klasifikace gelů

Gely rozdělujeme nejčastěji podle jejich chování ve vysušeném stavu. Vysušením původního gelu čili odstraněním disperzního prostředí vzniká kompaktní xerogel, který obsahuje pouze pevný podíl původního gelu – dispergovanou látku.

*Gely reverzibilní* – při vysoušení zmenšují svůj objem. Při přidání disperzního prostředí jsou schopny přecházet do původního stavu procesem zvaným *bobtnání*. Mezi reverzibilní gely patří například gely makromolekulárních látek.

*Gely ireverzibilní* – při vysoušení si udržují přibližně stejný objem jako původní gel. Ireverzibilní gely jsou charakteristické vznikem porézního xerogelu. Při kontaktu s disperzním prostředím se nevrací do původního stavu, i když malou část kapalně fáze jsou také schopny sorbovat. Vysoušení ireverzibilního gelu za vzniku xerogelu je tedy nevratné.

Gely vznikají procesem zvaným gelace. Gelace může být způsobena jedním ze tří uvedených procesů [11]:

- chemickou reakcí,
- bobtnáním reverzibilního xerogelu po přidání rozpouštědla,
- změnou fyzikálního stavu roztoku.

Proces gelace je charakterizován tzv. bodem gelace, což je poměrně krátký okamžik, v němž v systému objeví nekonečná trojrozměrná síť (vzniklá síť je stejná jako makroskopická gelová fáze). Dochází ke spojování molekulárních řetězců, čímž vzniká již zmiňovaná trojrozměrná struktura. Postupně dochází ke zpevňování této prostorové sítě. Váhový podíl sítě je v bodě gelace ještě nepatrný, ale v dalším průběhu se rychle zvětšuje (hmotnost gelového podílu roste na úkor hmotnosti podílu rozpustného) [11].

Faktory ovlivňující gelaci podle [14]:

- vliv teploty – zvýšení teploty brání vzniku gelu, neboť roste intenzita tepelného pohybu jednotlivých segmentů. Gely, které lze zahříváním převést na roztok a ochlazením zpět na gel se nazývají termoreverzibilní,
- vliv koncentrace – vzrůst koncentrace napomáhá gelaci roztoků vysokomolekulárních látek. Zvýšením koncentrace roste četnost srážek makromolekul, tím dochází ke zvětšování počtu vazeb v jednotce objemu gelu,
- vliv pH – pH má na gelaci velký vliv hlavně u roztoků amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů. Gelace nejlépe probíhá při pH odpovídající izoelektrickému bodu.

### 3.2.3 Využití gelů

Gely nacházejí široké uplatnění ve spoustě odvětvích průmyslu počínaje farmacií přes kosmetiku a potravinářství. Ve farmacii jsou například využívány jako transportní médium pro různé látky, které chceme dostat do lidského organismu například heparin [21]. Pozornost farmaceutického průmyslu se v dnešní době zaměřuje především na hydrofilní gely, neboť tato léková forma se jeví jako perspektivní pro vývoj moderních léků založených na systémech s prodlouženým a řízeným uvolňováním léčivých látek [34].

V potravinářství se gely hojně využívají coby různá želatinizační činidla, zahušťovadla apod. K této běžné aplikaci různých forem gelů v poslední době přibilo i využití tzv. smart gels. Jak již název vypovídá, tyto tzv. inteligentní gely jsou schopny dle [22] reagovat na sebemenší změnu teploty, pH, přítomnosti chemických látek, iontové síly, tlaku, napětí apod.

relativně velkou, reverzibilní změnou objemu či změnou průhlednosti. Dále [22] uvádí, že při rozdílu teplot 0,1 °C popřípadě při změně pH o 0,1 dochází u inteligentních gelů k destrukci struktury a vyloučení až 90 % disperzního prostředí. Tyto inteligentní gely mohou být využity jako senzory, čidla, systémy kontrolovaného uvolňování léčiv, umělé svaly, materiály mající funkci membrán apod. Inteligentní gely mohou být dokonce využity při čištění ropných skvrn. Budoucnost využití inteligentních gelů spočívá v aplikaci těchto gelů především v bioinženýrství.

### 3.3 Reologie

Podle mechanických vlastností materiálů kvalitativně rozlišujeme tři základní skupenství: plynné, kapalné a pevné. Ideální plyn, nestlačitelná (newtonovská) kapalina a pružné (hookovské) těleso představují nejjednodušší matematické popisy jejich mechanických vlastností [20]. Limitním případem vazké nestlačitelné kapaliny je kapalina ideální (s nulovou viskozitou). Limitním případem pružného materiálu (tělesa) je těleso tuhé (s nekonečně velkým modelem pružnosti).

Každý ze tří zmíněných modelů byl ve své době pokládán za dostatečně univerzální základ popisu relevantní třídy jevů. Každý z nich během času postoupil své místo komplikovanějším představám, studovaným dnes v rámci oboru na pomezí mechaniky a fyzikální chemie, zvaného *reologie* [12]. Reologie je v širším slova smyslu věda, která studuje tvarové změny látek, které vznikají při působení vnějších sil. V užším slova smyslu se reologií rozumí nauka o toku látek.

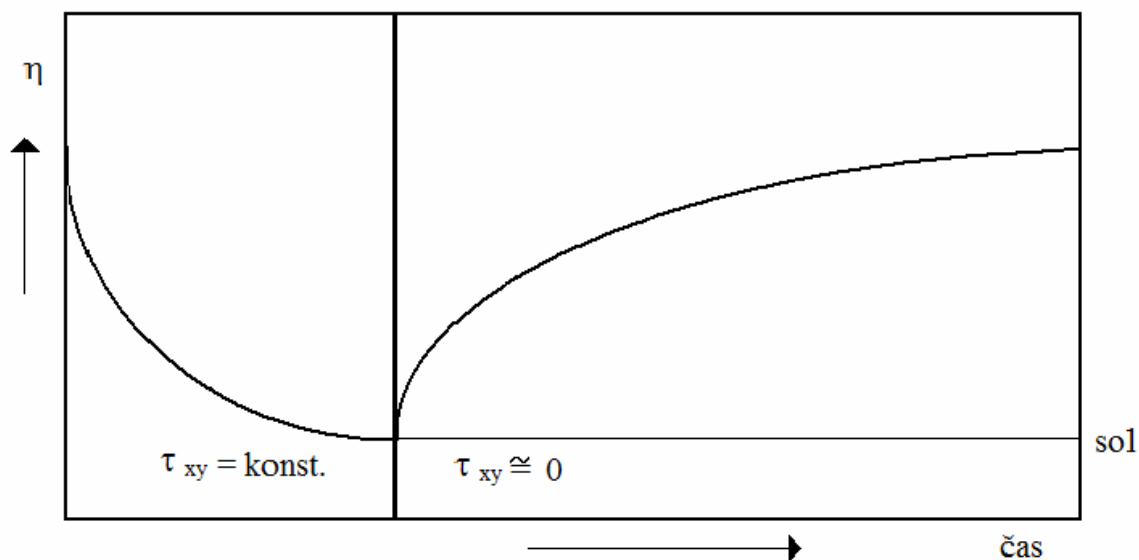
Jestliže účinkem vnější síly nastane deformace, která vratně vymizí po jejím odstranění, mluvíme o *elastickém chování*. Elastické chování je vykazováno převážně tuhými látkami. Energie vynaložená na deformaci se ukládá a po relaxaci tuhé látky se uvolní.

Působíme-li na hmotu silou a ta díky tomu teče a tok se zastaví, ale neobráťte, je-li síla odstraněna, mluvíme o *viskózním chování*, které je charakteristické pro jednoduché tekutiny. Vynaložená energie je disipována jako teplo. Mezi těmito dvěma extrémy jsou systémy, jejichž odezva na aplikovanou sílu záleží na době, po kterou tato síla působí. Tyto systémy se nazývají *viskoelastické*.

#### 3.3.1 Mechanické vlastnosti gelů

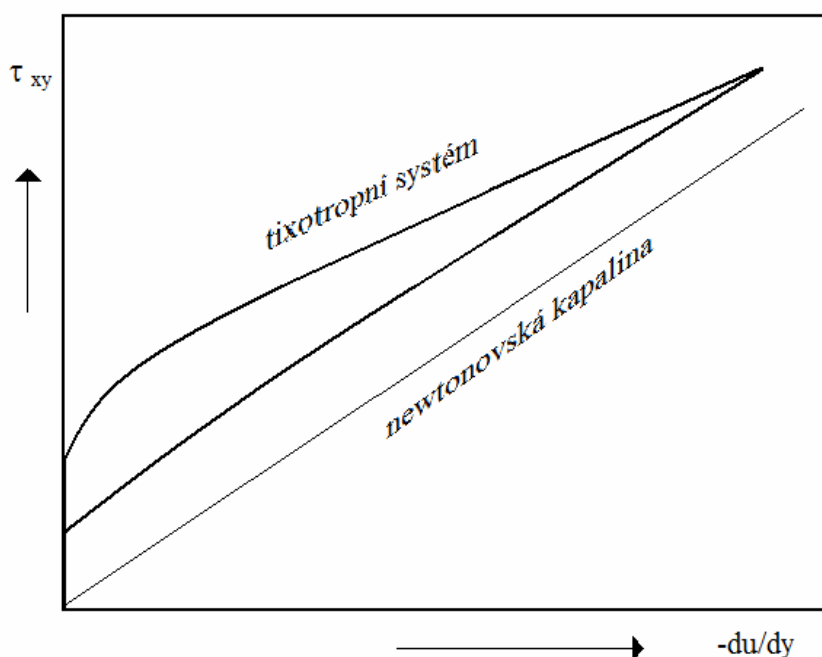
Jak již bylo uvedeno výše, gely jsou disperze tuhých látek v kapalinách, což znamená, že gely vykazují řadu mechanických vlastností charakteristických pro tuhý stav. Gely se chovají jako viskoelastická tělesa. Mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav vykazují gely až do hodnoty kritického napětí (tečné napětí), gel napětí odolává. Hodnota tečného napětí je různá a nejvýznamnějšími faktory, které tuto hodnotu ovlivňují jsou koncentrace a pevnost uzlů ve struktuře gelu. Gely obsahující ve své struktuře menší počet vazeb jsou obvykle značně elastického charakteru. Některé plastické a pseudoplastické gely se při smykovém namáhání vyznačují tixotropními vlastnostmi [11]. Smykovým namáháním je rozuměno třepání, míchání, odstředování apod. Zpočátku jsou gely charakteristické vysokou zdánlivou viskozitou, která se postupně s působícím smykovým namáháním snižuje. Pokud je gel ponechán v klidu, původní struktury se opět obnovují a zdánlivá viskozita takového gelu se zvyšuje a asymptoticky se přibližuje hodnotě zdánlivé viskozity původního gelu. Tixotropní

vlastnosti vykazují gely s různou pevností uzlů ve své struktuře, jelikož při mechanickém namáhání se začnou nejprve porušovat nejméně pevné vazby a soustava se tím pádem rozpadá na velké celky, které se již nejsou schopny spojit do původní struktury a vytvořit tak gel s původními vlastnostmi. U některých gelů nastává opačný jev zvaný reopexie, mechanické namáhání podporuje vznik gelu [14].



Obr. 5 Časová závislost zdánlivé viskozity tixotropního systému [14]

Na tokové křivce těchto systémů se objevuje hysterezní smyčka – průběh naměřené křivky při pravidelném zvyšování napětí se neshoduje s průběhem naměřeným při jeho snižování, jak je zřejmé z Obr. 6.



Obr. 6 Průběh tokové křivky pro tixotropní a newtonovskou kapalinu [14]

Zřetelné tixotropní vlastnosti lze pozorovat u některých reverzibilních a nereverzibilních gelů poutaných fyzikálními spoji. Jsou-li síly poutající původní disperzní částice do síťované struktury velmi slabé, je možno gel více či méně prudkým protřepáváním převést opět do stavu sol, mechanickými účinky se ruší slabé vazby mezi částicemi. Zůstane-li tekutý sol stát v klidu, vazby mezi částicemi se opět začnou obnovovat, dochází opět ke zgelovatění takového systému a viskozita postupně nabývá původní hodnoty.

U čerstvě připravených gelů, ať již reverzibilních či nereverzibilních dochází k řadě samovolných jevů [11] např. stárnutí gelu. Nově vzniklý gel ještě není v termodynamické rovnováze, s přibývajícím časem roste počet styčných bodů a celý gel se poněkud smršťuje, což je doprovázeno vytlačením přebytečné vody, která nebyla zabudována do struktury gelu. Tento jev se nazývá synereze gelu a je pozorován především u čerstvých gelů. Zmíněný jev, synereze je podporován zvýšením teploty a u poměrně velkého množství gelů také přidavkem elektrolytu.

### 3.3.2 Viskoelasticita gelů

Dělení látek do třech skupenství na pevné, kapalné a plynné představuje nedokonalý a velmi zidealizovaný systém dělení látek. Ve skutečnosti je nutno brát v úvahu dobu pozorování určitého tělesa. Ideální případem pro vysvětlení této skutečnosti je led. Při krátkodobém pozorování vykazuje led charakteristické rysy pro pevnou látku (tuhé těleso) například odpor proti deformaci, ovšem s přibývajícím časem se začíná chovat jako kapalina čili je u něj pozorován tok při deformaci. Při podrobnějším studiu takovýchto materiálů můžeme sledovat, že při zatížení těleso podléhá okamžité deformaci, odpovídající Hookovu zákonu pro pevné látky, následované plynulou deformací, neboli „tečením“. Je-li odstraněna zátěž, část deformace se okamžitě odstraní, zatímco zbytek se buď odstraní až se zpožděním pomalou relaxací nebo nezmizí vůbec. Takové chování různých těles je označováno jako viskoelasticita [12]. U viskózních tekutin při působení napětí se deformace v závislosti na čase lineárně zvyšuje. Naopak u elastických látek závisí deformace jen na velikosti napětí. Typickými viskoelastickými látkami jsou gely a polymery.

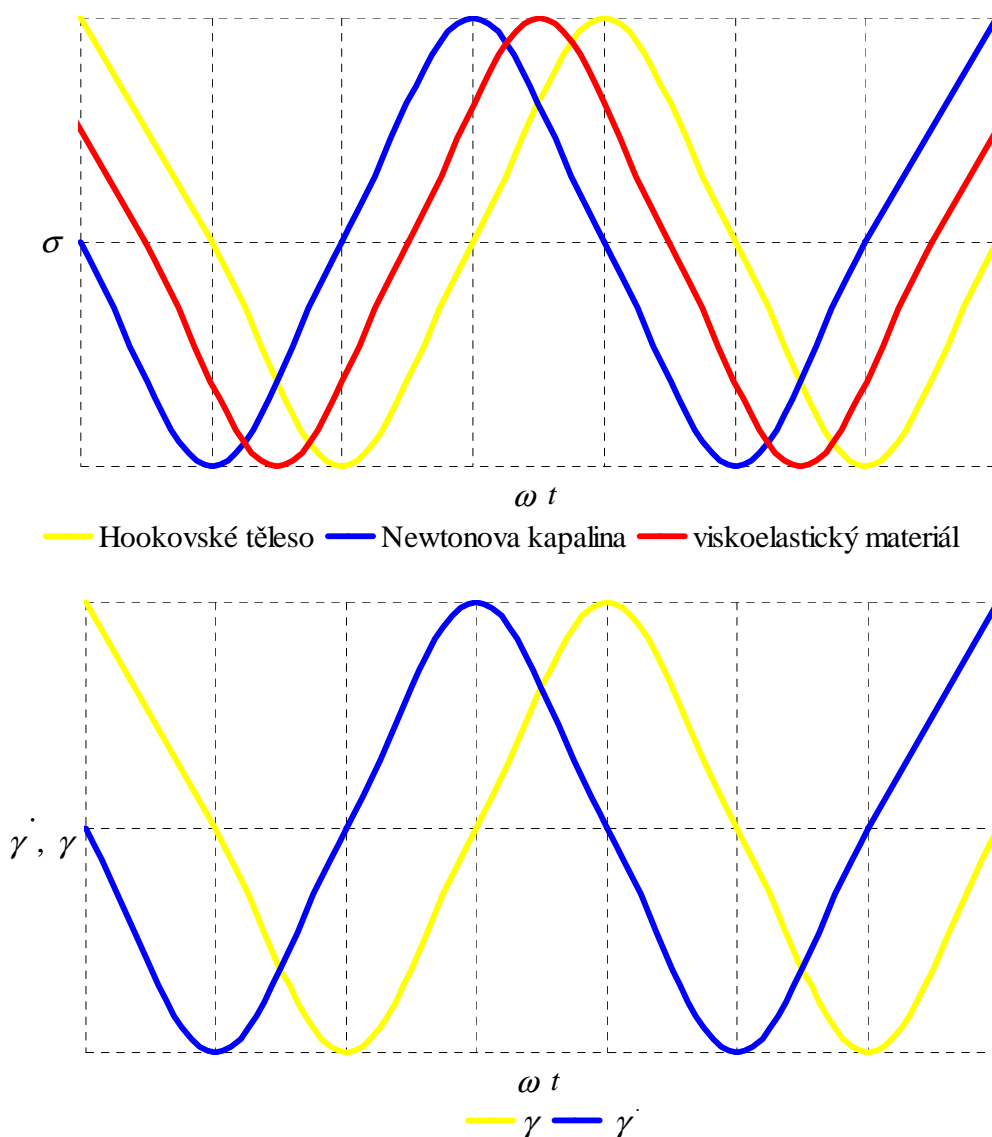
Mezi viskoelastické materiály mohou být řazeny v podstatě všechny materiály. Při dostatečně rychlých změnách deformačního napětí se bude elasticita projevovat i u plynů a vody. Nedílnou součástí této kapitoly je tzv. *Debořino číslo* ( $De$ ) popisující rovnice (1) (viz [11]), která charakterizuje srovnání mezi materiálovým časem  $T$ , který určuje pomíjivou tvarovou paměť zkoumaného materiálu a  $\Delta t$ , což je doba, po kterou je působeno na materiál deformační silou.

$$De = \frac{T}{\Delta t} \quad (1)$$

Pro ideálně elastické materiály je  $T$  rovno nekonečnu a tím pádem i Debořino číslo je rovno nekonečnu. Pro ideálně neelastická tělesa (viskózní kapaliny) je  $T = 0$ ,  $De = 0$ . Při malých hodnotách Debořina čísla se zkoumané materiály chovají jako viskózní kapaliny, zatímco při vysokých hodnotách Debořina čísla mají tendenci se chovat jako pružná (elastická) tělesa [11].

Pro dostatečně malé smykové rychlosti deformace bývá splněna podmínka lineární viskoelasticity čili lineární odezvy systému. V tomto případě se předpokládá tzv. lineární autonomita systému, což představuje nezávislost vlastností systému na čase (odezvy systému

na dvě různá buzení, druhé z těchto buzení bude opožděné, druhá odezva systému bude také opožděná).



Obr. 7 Odezva smykového napětí při kinematicky buzených oscilacích

Při oscilačním zatěžování materiálu je aplikováno konstantní smykové napětí a zároveň měněna úhlová rychlost (frekvence otáčení). Obr. 7 zobrazuje odpovídající průběhy vstupních a výstupních (odezvových) signálů, jejichž statistickým zpracováním se stanovují materiálové funkce. Z obrázku je vidět, že charakteristická odezva sigma (smykové napětí) pro Newtonovskou kapalinu je ve fázi s budícím signálem  $\dot{\gamma}(t)$  (smyková rychlost), zatímco Hookovský materiál s  $\gamma(t)$  (smyk). Signál odezvy viskoelastického modulu je posunut od odezvy viskózního modulu (Newtonova kapalina) o  $\delta$  (ztrátový úhel). Rozdílný charakter modelového viskoelastického tělesa kapalného charakteru (*liquid-like*) a tuhého (*solid-like*) se při použití dynamických testů projevuje v lineárních viskoelastických modulech  $G'(\omega)$  a  $G''(\omega)$ .

### 3.3.3 Metody sledování viskoelastických vlastností gelů

Při zkoumání různých mechanických vlastností at' již gelů nebo jiných látek se využívá tzv. viskoelastických testů. Mezi nejrozšířenější a nejčastěji používanější viskoelastické testy patří test relaxace. Při tomto testu je zkoumaný materiál vystaven deformaci konečným smykem, který je udržován po celou dobu experimentu na konstantní hodnotě  $\gamma = \gamma_0$ . Homogenní, izotropní materiál je tedy podroben neustálému smykovému pohybu. Pro realizaci tohoto testu musí být splněno několik podmínek, materiál před započítím experimentu musí být dokonale odpočatý, což znamená, že v jeho struktuře nesmí být před začátek testu v libovolném čase  $t < 0$  přítomno jakékoliv pnutí  $\sigma = 0$ . Za předpokladu, že testovaný objekt bude vykazovat lineární viskoelastické chování, kdy amplitudy odezvy jsou přímo úměrné amplitudám vyvolaného vzruchu, bude funkcí odezvy tzv. relaxační modul  $G$ . Relaxační modul  $G$  je materiální funkce, popisující lineárně viskoelastické chování homogenního a izotropního materiálu za dané teploty a tlaku.

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (2)$$

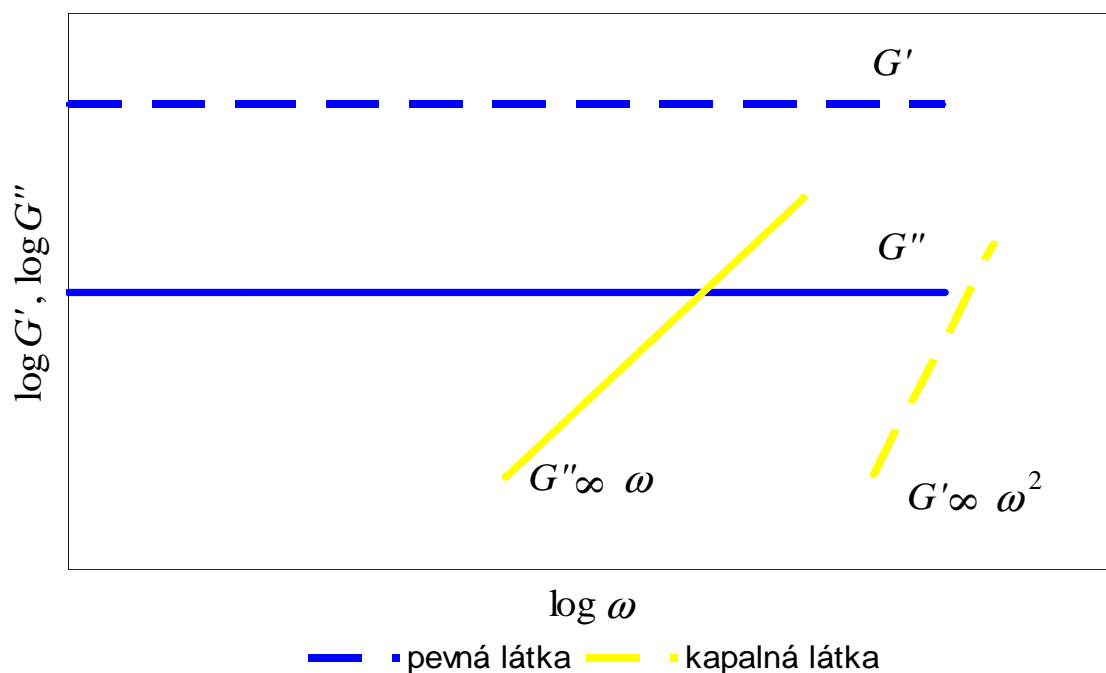
Struktura materiálu není narušena deformací pro dostatečně malé deformace  $\gamma_0$ . Je-li tato podmínka splněna, poté měřené napětí je řízeno pouze rychlostí relaxace systému. Při oscilačním zatěžování materiálu je vzorek umístěn do prostoru mezi senzorem a spodní deskou. (V příložené práci je použit senzor typu deska/deska viz kap. 4.6). Senzor se otáčí s přesně definovanou frekvencí otáčení prakticky vždy od nejvyšší frekvence po nejnižší. Měřený vzorek je vystaven působení konstantního napětí. Pro oscilační test platí rovnice (3) převzatá z [11]

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (3)$$

Člen  $G'(\omega)$  se nazývá elastický (paměťový) modul a souvisí s konzervací elastické energie. Je ve fázi se smykem (deformací), zatímco člen  $G''(\omega)$  je ve fázi s rychlostí smyku. Člen  $G''(\omega)$  se nazývá viskózní (ztrátový) modul a souvisí s disipací mechanické energie v materiálu. Velmi hojně využívanou veličinou je tzv. ztrátový úhel  $\delta$ , který vyjadřuje poměr mezi viskózním modulem a modulem elastickým. Ztrátový úhel vyjadřuje rovnice (4) [11].

$$\tan(\delta) = G'' / G' \quad (4)$$

Pokud ztrátový úhel  $\delta$  je vysoký ( $\gg 1$ ), materiály se chovají jako kapalné (viskózní) *liquid-like*, zatímco pro materiály tuhé (elastické) *solid-like* je charakteristické, že ztrátový úhel  $\delta$  je menší než 1.



Obr. 8 Frekvenční závislost ztrátového a paměťového modulu modelového pevného a kapalného viskoelastického tělesa [7]

Jak je zřejmé z Obr. 8 pro modelové kapalně viskoelastické materiály je viskózní modul řádově vyšší než elastický, ovšem oba moduly jak viskózní, tak elastický rostou pro kapalně materiály s druhou mocninou frekvence, zatímco pro modelové tuhé viskoelastické materiály nabývá elastický modul vyšších hodnot než modul viskózní. U tuhých látek rostou zmíněné moduly s první mocninou úhlové rychlosti. Pro tuhé viskoelastické materiály platí  $G'(\omega) \gg G''(\omega)$  a tyto moduly jsou nezávislé na frekvenci. Chování reálného viskoelastického materiálu vyjadřuje přechodový stav mezi těmito limitními případy. Při nízkých frekvencích se reálný materiál chová jako kapalin, čili platí  $G''(\omega) \gg G'(\omega)$ , zatímco při vysokých frekvencích se začíná získávat reálná látka charakter tuhého tělesa  $G'(\omega) \gg G''(\omega)$ .

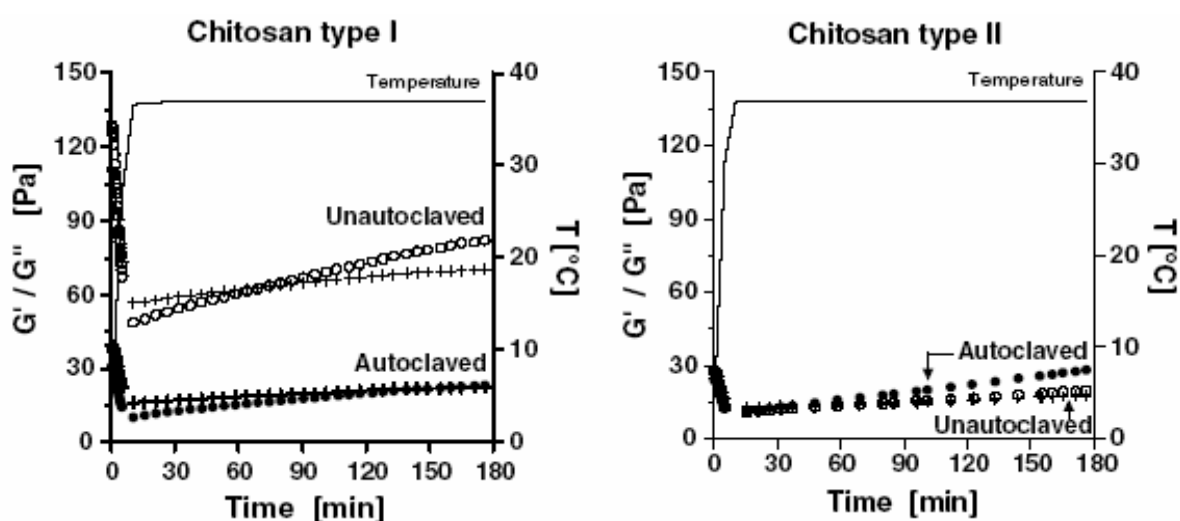
Další velmi často používanou veličinou je tzv. charakteristický modul  $G$ , který odpovídá průsečíku viskózního a elastického modulu ( $G' = G''$ ).

### 3.3.4 Dynamické testy – oscilace

Viskoelastické vlastnosti různých materiálů mohou být zjišťovány dvěma typy viskoelastických testů. Prvním, častěji používaným typem jsou dynamické testy, mezi které patří například oscilační testy nebo relaxační test, druhým typem jsou statické testy, zde je řazen creep test. V příložené práci byly viskoelastické materiály připravených hydrogelů měřeny oscilačním testem. Autoři Yannic B. Schuetz, Robert Gurny, Olivier Jordán ve své práci [29] zkoumali viskoelastické vlastnosti hydrogelů připravených síťováním nízkomolekulárního (chitosan I) a vysokomolekulární chitosanu (chitosan II), kde jako síťovací činidla byly použity 1,2-propandiol. Tito autoři se konkrétně zaměřili na studium

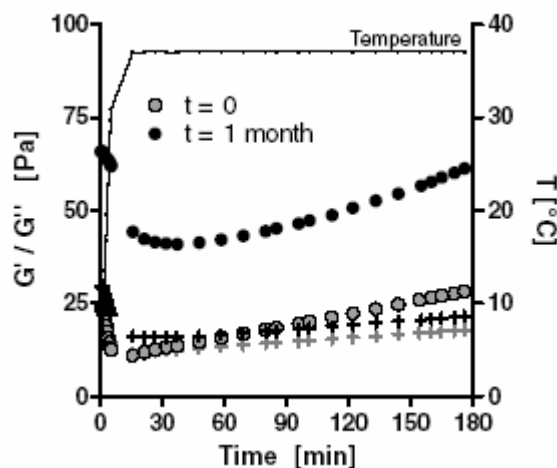


časové závislosti paměťového a ztrátového modulu při různé teplotě hydrogelů, dále byl také zjišťován vliv sterilizace připravených hydrogelů na viskoelastické vlastnosti. Všechna měření byla prováděna při konstantní deformaci a frekvenci. Teplota měla vzrůstající tendenci. Po dosažení teploty 37 °C byla tato teplota udržována na konstantní hodnotě po zbytek experimentu. U nesterilizovaného hydrogelu se ztrátový modul zvyšoval pouze nepatrně a na počátku experimentu dosahoval vyšších hodnot než modul paměťový, který s přibývajícím časem stoupal strměji a po skončení experimentu dosahoval vyšších hodnot. Ztrátový a paměťový modul sterilizovaného hydrogelu nedosahoval takových hodnot jako u nesterilizovaného ( $G'$  a  $G''$  byly přibližně o 40 Pa menší). Na počátku experimentu ztrátový modul převyšoval modul paměťový, zatímco na konci experimentu se oba moduly vyrovnaly. Z Obr. 9 je zřejmé, sterilizace vysokomolekulárního chitosanu neovlivňuje výsledné viskoelastické vlastnosti tak výrazně jako u nízkomolekulárního.



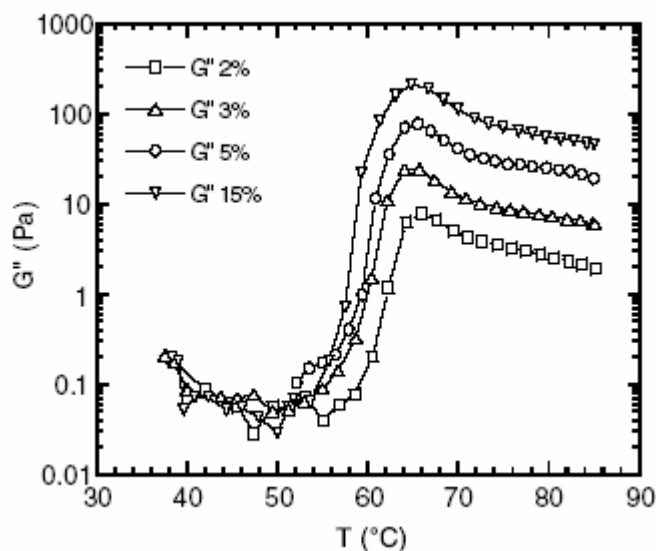
Obr. 9 Viskoelastické chování nesterilizovaného a sterilizovaného gelu. Kolečka reprezentují elastický (paměťový) modul a křížky zobrazují viskózní (ztrátový) modul jako funkci času [29]

Jak již bylo zmíněno výše, na změny viskoelastických vlastností nemá vliv pouze teplota, ale také čas. Tímto problémem se zabývají autoři v práci [29]. U části čerstvě připraveného chitosanového hydrogelu byly zjišťovány viskoelastické vlastnosti při výše uvedených podmínkách, zatímco druhá část hydrogelu byla umístěna do exsikátoru s vodou. Zde byl hydrogel ponechán měsíc a po této době byly změřeny viskoelastické vlastnosti. Ztrátový modul čerstvě připraveného gelu byl přibližně stejný s měsíc starým gelem, zatímco paměťový modul byl u staršího gelu výrazně vyšší. Tomuto „stárnutí gelu“ může být zabráněno zmrazením, popřípadě lyofilizací hydrogelu.



Obr. 10 Viskoelastické chování chitosanového gelu ihned po přípravě a po měsíčním odpočinku [29]

Jiná práce autorů P.T. Marques, a kol. [30] se zabývá studiem gelatinizace a viskoelastických vlastností jedlého škrobu a efektem přídavku hydroxidu sodného jako síťovacího činidla. Pro studium strukturálních změn během gelace škrobu byl použit dynamický oscilační test s frekvencí otáčení 0,1 Hz v teplotním rozsahu 40 – 85 °C. Při gelaci škrobu byl sledován také vliv koncentrace škrobu na teplotu gelace a výsledné viskoelastické vlastnosti.

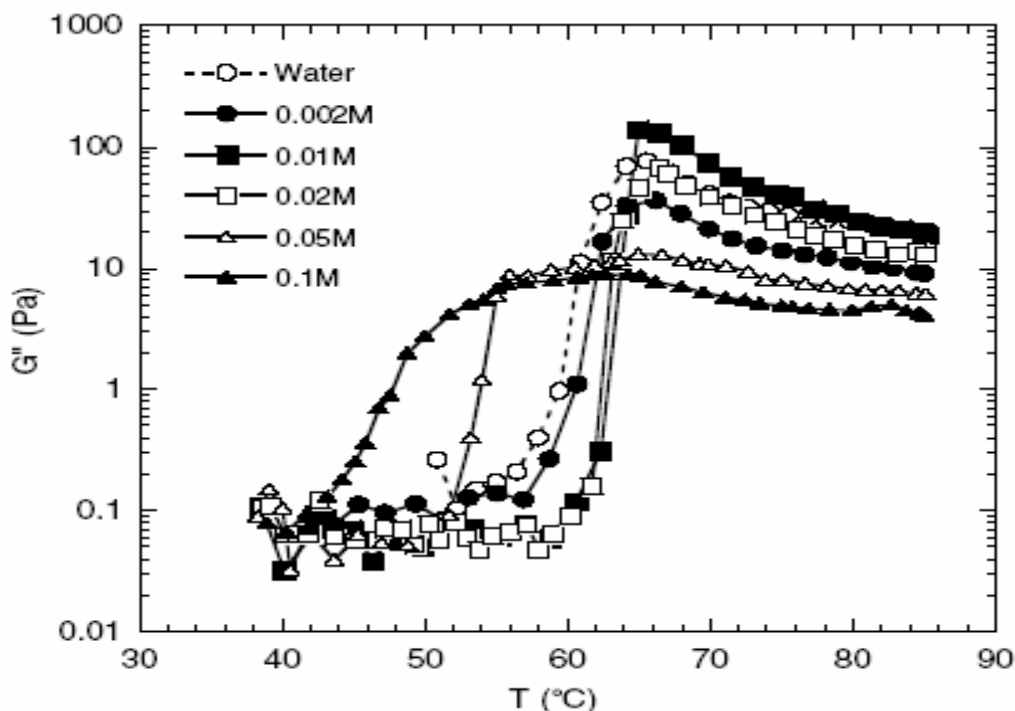


Obr. 11 Ztrátový modul škrobové disperze jako funkce teploty [30]

Pro přehlednost je na Obr. 11 uveden pouze ztrátový modul jednotlivých škrobových disperzí, jelikož paměťový modul nabýval naprosto stejných hodnot. Mírný pokles ztrátového modulu na počátku experimentu je způsoben nárůstem teploty, s kterým je spojen mírný pokles viskozity. Následně dochází k gelaci, která je spojená s náhlým nárůstem ztrátového modulu. Teplota gelace byla odečítána v inflexním bodě, kde byl nárůst ztrátového modulu nejstrmější.

Z Obr. 12 je patrné, teplota gelace klesá s rostoucí koncentrací škrobu v suspenzi, zatímco maximální hodnota ztrátového modulu s rostoucí koncentrací škrobu roste.

Autoři se ve svojí práci také zabývají vlivem přidavku hydroxidu sodného na gelaci a viskoelastické vlastnosti. Hydroxid sodný je dle [30] běžně používaným činidlem modifikujícím gelaci škrobu. Spousta prací se zabývá gelací škrobu v přítomnosti hydroxidu sodného při koncentracích vyšších než 0,13 M v hmotnostním poměru NaOH: škrob 5:95 % jako Roberts a Cameron [31]. Práce autorů P.T. Marques a kol. [30] se zabývá gelací škrobu v přítomnosti hydroxidu sodného v rozsahu koncentrací 0,002 M – 0,5 M. Gelace byla studována pomocí dynamických oscilačních testů.



Obr. 12 Ztrátový modul škrobové disperze s přidavkem hydroxidu sodného o různé molární koncentraci [30]

V Obr. 12 nejsou uvedeny všechny molární koncentrace hydroxidu sodného, jelikož v přítomnosti 0,5 M hydroxidu sodného je sledováno klasické chování, kdy je pozorována nízká teplota gelace. Při koncentracích nižších než 0,02 M je pozorován nárůst teploty gelace, zatímco při vyšších koncentracích pokles teploty. Koncentrace 0,002 M je natolik nízká, že teplota gelace dosahuje teploty jako v nepřítomnosti hydroxidu.

Z uvedených příkladů je vidět, že oscilační testy jsou vhodným a jednoduchým prostředkem pro sledování změn viskoelastických vlastností gelových materiálů. Na základě vypracované rešerše byly zvoleny oscilační testy k objektivnímu posouzení viskoelastických vlastností a charakterizaci připravených hydrogelů.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité chemikálie

hydroxid sodný, p.a., Penta Chrudim  
kyselina chlorovodíková 35 %, p.a., Lach-Ner s.r.o.  
dihydrát chloridu vápenatého p.a., Fluka chemie  
hexahydrát chloridu hořečnatého p.a., Fluka chemie  
hexahydrát chloridu železitého p.a., Fluka chemie  
destilovaná voda  
humínové kyseliny

### 4.2 Použité přístroje

pH metr (WTW 330)  
vpichová elektroda pro měření vnitřního pH gelů  
pH metr a konduktometr (Mettler Toledo)  
centrifuga (Hettich Rotina 46R)  
univerzální potenciometr (Mettler Toledo) s iontově selektivní elektrodou pro stanovení  $\text{Cl}^-$   
sušárna (Venticell)  
reometry (Haake RS 100 a ARG2 Rheometer TA Instruments)  
UV-VIS spektrofotometr (Hitachi U 3900H)

### 4.3 Příprava hydrogelů humínových kyselin

Cílem práce byla optimalizace přípravy hydrogelu HK, kterou popisuje Sedláček v [7]. Postup této přípravy vypadal následovně: potřebné množství humínové kyseliny bylo rozpuštěno v  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku hydroxidu sodného v poměru 8 g HK ku  $1 \text{ dm}^3$  NaOH. Roztok humátu byl okyselen koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na  $\text{pH} \sim 1$ . Roztok byl důkladně promíchán, následně byl zakryt alobalem a přes noc ponechán v ledničce.

Roztok humátu společně s gelem byl odstředěn po dobu 10 minut při  $15^\circ\text{C}$  a frekvenci otáčení  $4000 \text{ min}^{-1}$ . Interval stoupání otáček byl 5 minut, interval klesání otáček byl 7 minut. Po odstředění byl čirý supernatant slit a zbylý gel byl promyt destilovanou vodou. Promytí bylo zopakováno ještě dvakrát a po třetím promytí byl gel odstředován při stejných podmínkách po dobu 30 min. Po posledním odstředování byl gel ponechán v exsikátoru s vodou na Petriho misce pro ustavení rovnovážné vlhkosti. Tento gel byl označen jako G1. Připravený gel humínových kyselin je uveden na Obr. 13.

Pro optimalizaci metody gelace byly zvoleny následující modifikace uvedeného postupu: Roztok humátu o objemu  $50 \text{ cm}^3$  byl smíchán s roztokem chloridu vápenatého o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  v poměru 1:1. Takto vzniklý roztok byl přes noc ponechán v uzavřené nádobě, aby došlo k vysrážení hydrogelu humínových kyselin. Následně byl tento hydrogel společně se supernatánem odstředěn po dobu 10 minut při  $15^\circ\text{C}$  a frekvenci otáčení  $4000 \text{ min}^{-1}$ .

Interval stoupání otáček byl 5 minut, interval klesání byl 7 minut. Po odstředění byl čirý supernatant slit a vzniklý gel byl promyt destilovanou vodou a znovu odstředován při stejných podmínkách po dobu 20 minut. Připravený hydrogel byl umístěn do exsikátoru s vodou. Tento hydrogel byl označen jako G2.

Stejným způsobem jako výše uvedený hydrogel humátu a chloridu vápenatého byly připraveny následující hydrogely: humát s  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  chloridem hořečnatým, označení gelu G3, roztok polyfosfátu (navážka  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  pro přípravu tohoto roztoku činila 100 mg) s  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  chloridem vápenatým, označení gelu G4, polyfosfát s  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  chloridem hořečnatým, označení gelu G5 a fosfát s  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  chloridem železitým, označení gelu G6.

Dalším typem připravených gelů byly hydrogely s inkorporovanými měďnatými ionty. K přípravě gelu s nadifundovanými měďnatými ionty byl použit základní huminový hydrogel G1. Difúze probíhala po dobu 2 měsíců z roztoku  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CuCl}_2$  o objemu 20 ml na 1 g hydrogelu. Takto připravený hydrogel nesl označení G7. Hydrogel s označením G8 vznikl při stejných podmínkách jako G7 s tím rozdílem, že počáteční koncentrace roztoku chloridu měďnatého byla  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .



Obr. 13 *Hydrogel huminových kyselin G1 připraven 27.11.2009*

#### 4.4 Dialýza nečistot z huminového hydrogelu

Skleněné trubičky o délce 1 cm a průměru 0,9 cm byly naplněny základním hydrogelem G1 a zabaleny do semipermeabilního dialyzačního střeva a ponořeny do přesně definovaného množství vody. Tato semipermeabilní membrána je schopna propouštět nízkomolekulární ionty, zatímco huminové kyseliny by měly být zadržovány uvnitř skleněné trubičky. Doba trvání dialýzy byla 1, 3 a 15 hodin. Po ukončení dialýzy byly u těchto gelů porovnávány viskoelastické vlastnosti. Hydrogel získaný po dialýze trvající 1 hodinu byl označen G1–1,

po 3 hodinové dialýze G1–3 a po 15 hodinové dialýze G1–15. Konečný čas dialýzy (15 h) byl zvolen záměrně, vzhledem k tomu, že při dialýze trvající delší dobu (18 h a 24 h) došlo ke změně konzistence hydrogelu působením vody a vzniklé hydrogely byly natolik tekuté, že měření viskoelastických vlastností na reometru by bylo nerealizovatelné. U výluhů byla změřena UV–VIS spektra a z absorpance při vlnové délce 200 nm, bylo zjišťováno množství huminových kyselin v roztoku. Následně bylo změřeno pH, vodivost a koncentrace chloridových iontů v jednotlivých výluzích pomocí iontové selektivní elektrody.

Tab. 2 *Přehled jednotlivých typů hydrogelů*

typ hydrogelu	zdroj HK	sítovací činidlo	čas dialýzy	zdroj iontů
G1	humát	–	–	–
G1–1	humát	–	1 hodina	–
G1–3	humát	–	3 hodiny	–
G1–15	humát	–	15 hodin	–
G2	humát	1 M CaCl <sub>2</sub>	–	–
G3	humát	1 M MgCl <sub>2</sub>	–	–
G4	polyfosfát	1 M CaCl <sub>2</sub>	–	–
G5	polyfosfát	1 M MgCl <sub>2</sub>	–	–
G6	polyfosfát	1 M FeCl <sub>3</sub>	–	–
G7	humát	–	–	1 M CuCl <sub>2</sub>
G8	humát	–	–	0,1 M CuCl <sub>2</sub>

### 4.3 Zjišťování obsahu pevného podílu ve struktuře hydrogelu

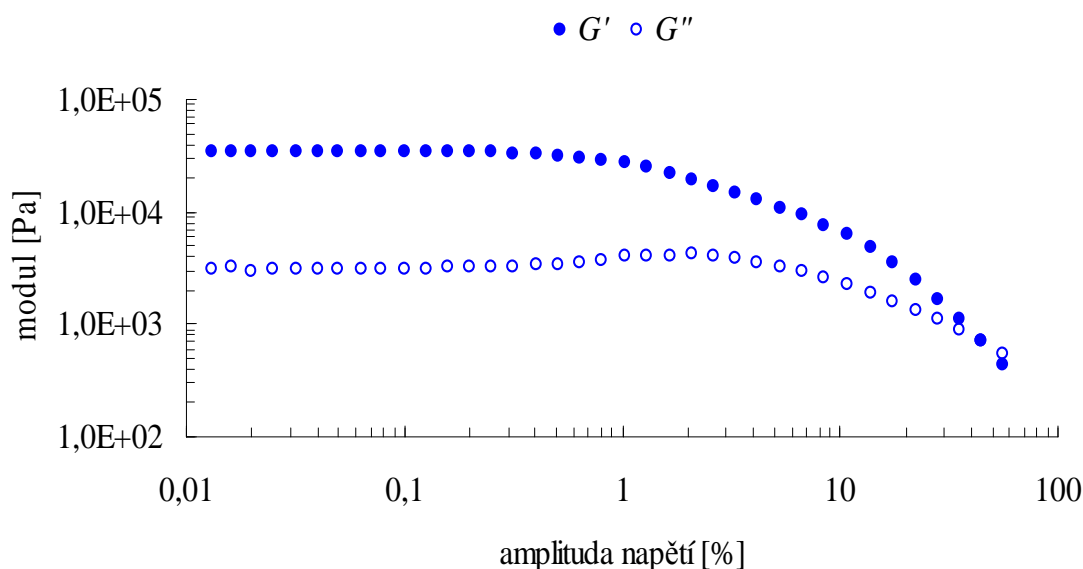
Jedním ze základních typů charakterizace hydrogelů je zjišťování obsahu pevného podílu ve struktuře gelu – obsah sušiny. Majoritní procentuální zastoupení ve všech typech hydrogelů má voda, ovšem způsob přípravy jednotlivých hydrogelů významně ovlivňuje zastoupení pevného podílu ve struktuře hydrogelu. Výsledné vlastnosti hydrogelů se budou mimo jiné odvíjet od obsahu sušiny, proto zjišťování procentuálního zastoupení pevného podílu je při práci s takovými materiály nezbytnou součástí experimentů.

Postup zjišťování sušiny byl následující: hydrogel byl ihned po přípravě umístěn do exsikátoru s vodou, kde byl ponechán přes noc. Důvodem bylo ustanovení termodynamické rovnováhy a částečné synerezi (stárnutí) gelu, kdy byla přebytečná voda vytlačena z jeho struktury. Přibližně 0,5 g hydrogelu bylo umístěno na Petriho misku a zváženo na analytických vahách s přesností 0,0001 g. Hydrogel byl umístěn do sušárny (Venticell) a sušen po dobu 24 hodin při teplotě 105 °C. V sušárně docházelo k vypaření veškeré vody ze struktury hydrogelu a vzniku nereverzibilního xerogelu. Vzniklý xerogel byl zvážen a z rozdílu hmotností před započítáním sušení a po vysušení bylo určeno procentuální zastoupení pevného podílu v hydrogelu. Experimenty spojené se zjišťováním obsahu sušiny byly provedeny u všech typů připravených hydrogelů. Zjišťování pevného podílu ve struktuře hydrogelu bylo provedeno vždy třikrát u každého hydrogelu a výsledné hodnoty byly zprůměrovány. Opakovaným měřením byla eliminována případná chyba měření.

## 4.6 Oscilační testy

Jednoduché oscilační viskoelastické testy byly prováděny na dvou rotačních reometrech. Hydrogely s pH v rozmezí 4–10 byl použit reometr ARG2 Rheometer TA Instruments se senzorem o průměru 25 mm typu deska/deska Obr. 29. Ostatní hydrogely byly měřeny na reometru typu Haake RS 100 s jednorázovými hliníkovými senzory typu deska/deska.

Nejprve byl proveden deformační test při konstantní frekvenci 1 Hz a měnící se amplitudou deformace, který sloužil ke stanovení oblasti lineární viskoelasticity. Parametry pro tento test byly následující: rozsah amplitudy deformace 0,01–50 %, frekvence 1 Hz, normálová síla při stlačování vzorku byla automaticky udržována pod hraniční hodnotou 6 N, teplota 25 °C (konstantní teplota byla udržována termostatem Haake DC5). Na Obr. 14 jsou uvedeny výsledky tohoto měření. Jako optimální amplituda deformace byla pro frekvenční testy zvolena hodnota 0,1 %.



Obr. 14 Deformační test základního hydrogelu G1 při konstantní frekvenci

Viskoelastické vlastnosti všech typů hydrogelů byly stanovovány oscilačními testy při konstantní amplitudě deformace 0,1 % a měnící se frekvenci otáčení. Oscilační test měl následující parametry: rozsah frekvence 0,02–20 Hz (měřeno se sestupnou tendencí), amplituda deformace 0,1 %, maximální hodnota normálové síly 6 N, teplota 25 °C. U všech typů hydrogelů byly oscilačním testem zjišťovány následující veličiny: elastický modul  $G'(\omega)$ , viskózní modul  $G''(\omega)$ , komplexní viskozita  $\eta^*(\omega)$  a ztrátový úhel  $\delta$ .

## 5 DISKUZE A VÝSLEDKY

### 5.1 Charakterizace základního hydrogelu

V základním hydrogelu G1 uvedeném na Obr. 13, který byl připraven dle kapitoly 4.3, bylo zjišťováno pomocí testu na množství sušiny obsah vody a pevného podílu. Z rozdílu hmotností před vysušením a po vysušení v sušárně při teplotě 105 °C bylo stanoveno, že průměrný podíl vody v základním hydrogelu G1 byl 83 hm. %. Výtěžek gelace byl 5 g základního hydrogelu na 1 g huminových kyselin, použitých pro jeho přípravu.

### 5.2 Dialyzační experimenty

Jednou z problematických vlastností původního hydrogelu, který používali autoři ve své práci [10], [27] pro studium interakce HK s měďnatými ionty bylo jejich velmi nízké vnitřní pH. Závislost sorpčních schopností HK v roztoku na pH je poměrně dobře prozkoumána [35]. Pro kyselé roztoky platí, že sorpční schopnost HK výrazně klesá. Dialyzační experimenty byly prováděny za účelem zjištění, zda nízké pH je dáno pouze disociací kyselých skupin v HK nebo zda hrají svou roli i kyselé nečistoty, které se dostávají do struktury během srážení gelu z alkalického prostředí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. S vymýváním kyselých nečistot ze struktury hydrogelů je spojena změna konzistence, pH, obsahu pevného podílu a viskoelastických vlastností. Experimenty spojené se studiem vlivu doby dialýzy na viskoelastické vlastnosti jsou blíže diskutovány v kap. 5.2.1.

Základní hydrogel byl podroben dialyzačním experimentům dle kapitoly 4.4. Základní a dialyzované hydrogely byly charakterizovány měřením pH samotných hydrogelů, pH, vodivosti ( $\kappa$ ) jejich výluhů a obsahem sušiny. Naměřené hodnoty uvádí Tab. 3.

Tab. 3 Charakteristika základního a dialyzovaných hydrogelů

čas dialýzy	hydrogel		výluhy		
	vnitřní pH	sušina [hm. %]	pH	$\kappa$ [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$c$ [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
0 hodin	2,02	17,16	–	–	–
1 hodina	3,74	19,86	4,26	158,3	$2,25\cdot 10^{-4}$
3 hodiny	3,67	16,90	4,04	214,5	$6,00\cdot 10^{-4}$
15 hodin	3,75	17,40	4,22	136,5	$6,83\cdot 10^{-4}$

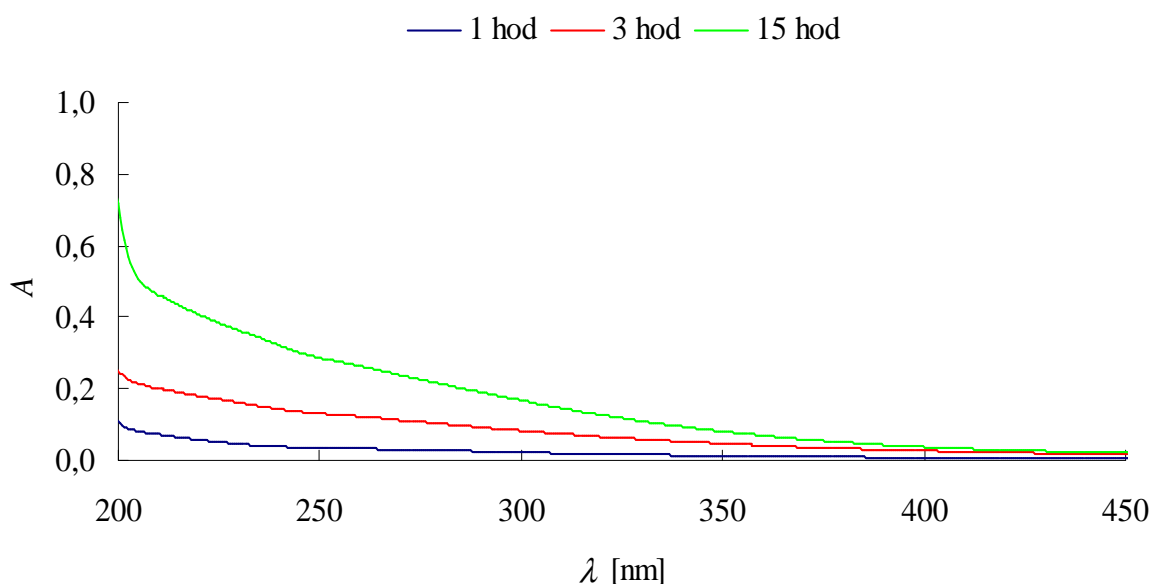
Doba dialýzy má výraznější vliv na výslednou hodnotu pH pouze v kratším časovém úseku. Po difúzi trvající 1 hodinu byla změna pH hydrogelu nejmarkantnější. Vzhledem k tomu, že do destilované vody, v které byl ponořen hydrogel huminových kyselin, přecházejí přes semipermeabilní membránu pouze nízkomolekulární ionty, zatímco huminové kyseliny jsou zadržovány v membráně, výsledné vnitřní pH hydrogelu se dle předpokladů zvýšilo přibližně o 1,7. Při déle trvající difúzi zůstávala výsledná hodnota pH huminové hydrogelu až na malé odchylky konstantní. Tento fakt je pravděpodobně způsoben tím, že po dialýze trvající 1 hodinu byla z hydrogelu vymyta většina chloridových aniontů a odpovídajících



vodíkových či jiných kationtů a výsledné pH, které bylo poměrně kyselé, je způsobena samotnou kyselostí huminových kyselin, které obsahují různé kyselé skupiny, například  $\text{-COOH}$ .

Dalším parametrem, který je ovlivněn probíhající dialýzou, je hmotnostní procento pevného podílu zastoupeného v hydrogelu. Největší rozdíl oproti základnímu nedialyzovanému hydrogelu byl pozorován opět u difúze probíhající 1 hodinu. Nárůst pevného podílu oproti základnímu hydrogelu byl o 2,7 hm. %. Zvyšování zastoupení pevného podílu bylo pravděpodobně způsobeno přeuspořádáním vnitřní struktury a změnou fyzikálních vazeb po odstranění kyselých nečistot a nízkomolekulárních frakcí HK. Při déle trvající dialýze se obsah pevného podílu v hydrogelu vrátil přibližně na původní hodnotu nedialyzovanému hydrogelu. Obsah pevného podílu v jednotlivých hydrogelech nemusí zcela odpovídat realitě, jelikož hydrogely jsou charakteristické vysokým obsahem vody, dochází u nich k jevu zvanému synerese gelu (stárnutí). Tento jev je diskutován v kapitole 3.3.1.

Molární koncentrace chloridových iontů v jednotlivých výluzích se s rostoucí dobou difúze dle předpokladů zvyšoval. Nejmarkantnější rozdíl byl pozorován při difúzi trvající 1 hodinu, kdy do čisté destilované vody, která by teoreticky neměla obsahovat žádné chloridové ionty se v průběhu jedné hodiny uvolnilo  $2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ .



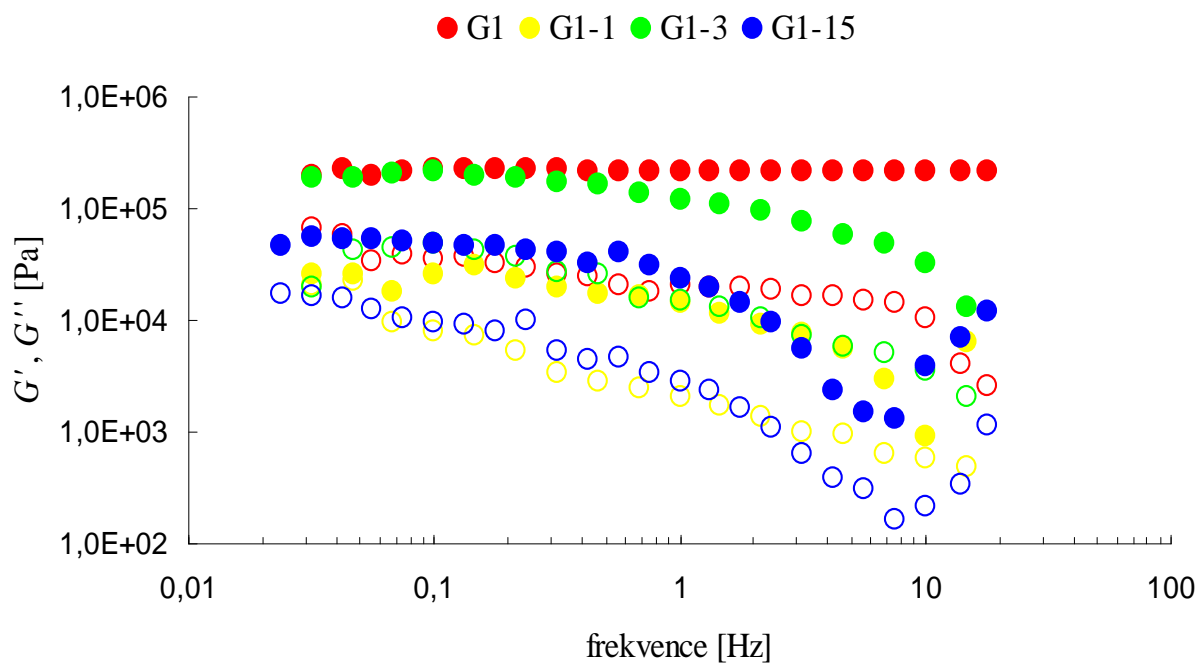
Obr. 15 Spektrofotometrické měření výluhů po dialýze

Huminové kyseliny jsou charakteristické tím, že při měření UV–VIS spektra se jejich maximální hodnota absorpance pohybuje ve velmi nízkých hodnotách (190 nm). U výluhů po všech dialýzách byl proveden test na přítomnost HK právě měřením UV–VIS spektra. Z příloženého Obr. 15 je patrné, že s rostoucí dobou dialýzy se společně s kyselými nečistotami vyluhovávají i nízkomolekulární frakce huminových kyselin. Nejmarkantnější rozdíl je pozorován mezi 3 a 15 hodinou. Z tohoto lze usuzovat, že difúze nízkomolekulárních frakcí HK přes semipermeabilní membránu probíhá rovnoměrně, narozdíl od vymývání kyselých nečistot v podobě chloridových iontů, nejvíce chloridových iontů přešlo do výluhu během první hodiny dialýzy.

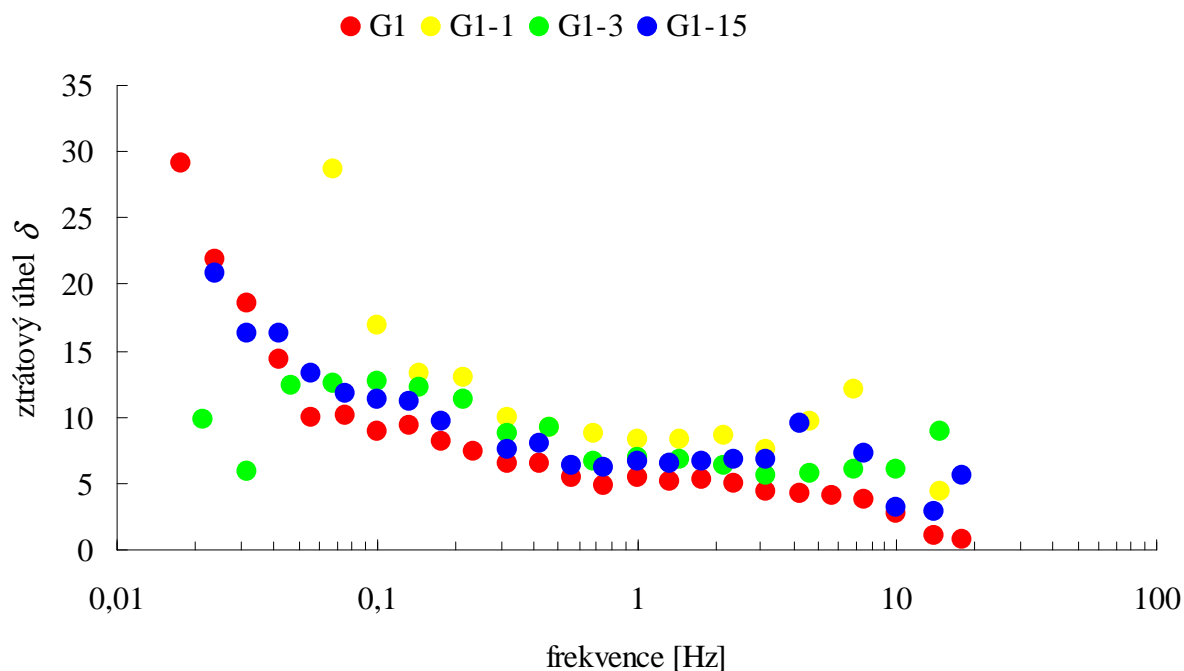
Z grafu Obr. 15 je tedy patrné, že výsledné pH výluhu uvedeného v Tab. 3 nebude ovlivněno pouze kyselými nečistotami v podobě chloridových a vodíkových iontů, ale také HK, které jsou schopny přejít přes dialyzační membránu. pH jednotlivých výluhů by dle koncentrace chloridových iontů měřených ISE elektrodou mělo být výrazně nižší než je skutečná, naměřená hodnota pH. Z této skutečnosti vyplývá, že chloridové ionty nepřecházejí přes dialyzační membránu pouze s odpovídajícím množstvím vodíkových iontů, ale také ve formě soli –  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  iontů. Sodíkové anionty pocházejí ze silného hydroxidu sodného, který byl použit na rozpuštění huminových kyselin (viz kap. 4.3).

### 5.2.1 Vliv doby dialýzy na viskoelastické vlastnosti základního hydrogelu

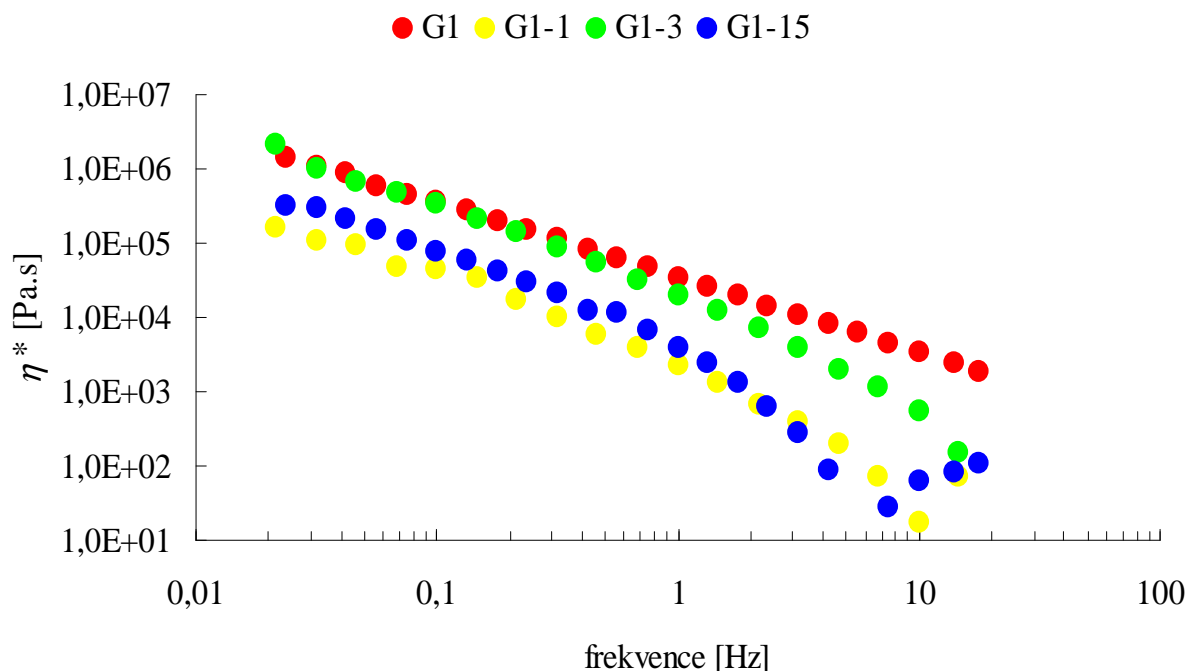
Experimenty spojené se studiem viskoelastických vlastností základního hydrogelu byly prováděny oscilačním reologickým testem na přístroji Haake RS 100 při teplotě 25 °C. Vzhledem k tomu, že měřené hydrogely byly poměrně hodně kyselé, musely být použity jednorázové hliníkové senzory typu deska/deska. Měření bylo prováděno při parametrech uvedených v kap. 4.6. Oscilační test byl použit pro zjišťování viskoelastických vlastností u hydrogelů G1, G1–1, G1–3 a G1–15. Na Obr. 16 je uvedena závislost paměťového a ztrátového modulu na frekvenci pro základní a dialyzované hydrogely. Z přiloženého grafu je patrné, že všechny hydrogely vykazují chování typické pro viskoelastická tělesa spíše elastického charakteru (*solid-like*) s hodnotou elastického modulu až o jeden řád vyšší ve srovnání s modulem viskózním, což je typickým chováním pro gelové formy. Nejmarkantnější rozdíl mezi elastickým a viskózním modulem je pozorován při vyšších frekvencích otáčení, kdy hydrogel odolává deformaci lépe než při nízkých frekvencích. O tom, že při nízkých frekvencích se gely chovají viskózněji svědčí také Obr. 17, který zobrazuje závislost ztrátového úhlu na frekvenci. Z teorie vyplývá, že ztrátový úhel  $\delta$  udává poměr mezi viskózním modulem  $G''$  a elastickým modulem  $G'$ . Se snižující se frekvencí otáčení se hodnota ztrátového úhlu poměrně výrazně zvyšuje, což potvrzuje fakt, že při nižších frekvencích se gely chovají více viskózně než při vyšších. Viskoelastická charakteristika základního hydrogelu a hydrogelu po dialýze trvající tři hodiny je při nižších frekvencích otáčení prakticky stejná, zatímco po dialýze trvající 1 hodinu a 15 hodin klesl jak paměťový, tak ztrátový modul přibližně o jeden řád. Frekvenční závislost obou modulů pro hydrogely s označením G1–1 a G1–15 je výrazně nižší než v případě základního hydrogelu, což svědčí o tom, že tyto hydrogely mají méně rigidní strukturu než základní hydrogel. Uvedené rozdíly v mechanických vlastnostech jednotlivých gelů jsou ještě více patrné z Obr. 18. Na uvedeném grafu je velmi dobře vidět, že základní hydrogel společně s hydrogelem, u kterého trvala dialýza 3 hodiny disponují nejvyšší hodnotou komplexní viskozity, která se se snižující frekvencí otáčení lineárně zvyšuje. I přes majoritní zastoupení vody ve struktuře hydrogelů dosahuje komplexní viskozita vysokých hodnot, což svědčí o tom, že připravené hydrogely jsou plně síťovány. Prakticky totožné hodnoty ztrátových úhlů u všech typů dialyzovaných hydrogelů včetně základního hydrogelu G1 svědčí o stejném způsobu síťování, dialýza tedy nehraje zásadní roli ve změnách struktury hydrogelů. Jedná se pouze o vymývání kyselých nečistot z disperzního prostředí gelu.



Obr. 16 *Oscilační test: Frekvenční závislost paměťového a ztrátového modulu pro základní a dialyzované hydrogely (plná kolečka reprezentují elastický modul  $G'$ , prázdná kolečka reprezentují viskózní modul  $G''$ )*



Obr. 17 *Oscilační test: Frekvenční závislost tangens ztrátového úhlu  $\delta$  pro základní a dialyzované hydrogely*



Obr. 18 *Oscilační test: Frekvenční závislost komplexní viskozity  $\eta^*$  pro základní a dialyzované hydrogely*

### 5.3 Příprava hydrogelů síťovaných kovovými ionty

Struktura huminových kyselin vypovídá o schopnosti síťování vícemocnými kovovými ionty poměrně nenáročnou cestou, jak je uvedeno v kap. 3.1.4. Za normálních podmínek při  $\text{pH} > 2$  jsou huminové kyseliny rozpuštěné v roztoku. Přechod do hydrogelové pevné formy při přidavku vícemocného kovové ionty je dán vazebnými možnostmi HK. Takto připravené hydrogely budou disponovat odlišnými vlastnostmi od běžně připravovaného hydrogelu HK, jehož příprava je popsána v kap. 4.3. Jako síťovací činidla byly v příložené práci použity vápenaté ionty ve formě dihydrátu chloridu vápenatého, hořečnaté ionty ve formě hexahydrátu chloridu hořečnatého a železité ionty ve formě hexahydrátu chloridu železitého. Schopnost síťování uvedenými kovovými ionty byla testována u roztoku humátu (huminové kyseliny rozpuštěné v hydroxidu sodném) a také u roztoku polyfosfátu (HK rozpuštěný v tripolyfosfátu sodném).

Tab. 4 *Charakterizace hydrogelů síťovaných vícemocnými kovovými ionty*

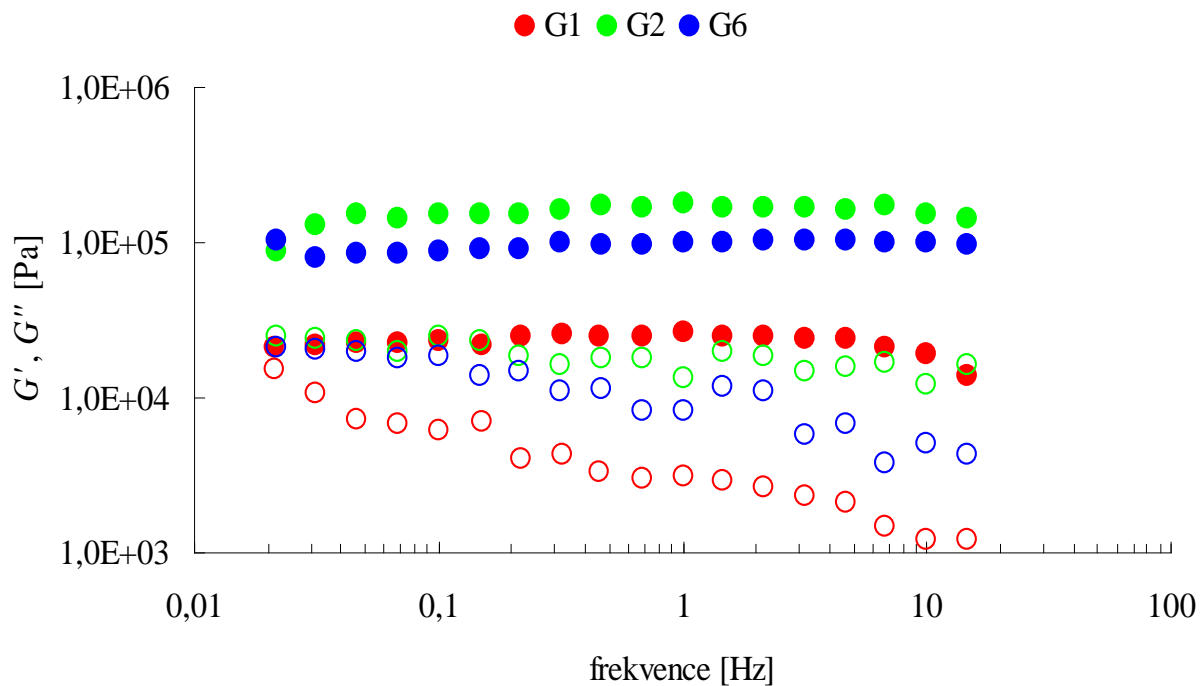
typ hydrogelu	označení hydrogelu	vnitřní pH	obsah sušiny [hm. %]
humát + $\text{CaCl}_2$	G2	12,04	11,88
humát + $\text{MgCl}_2$	G3	9,95	9,18
polyfosfát + $\text{CaCl}_2$	G4	4,73	15,46
polyfosfát + $\text{MgCl}_2$	G5	5,13	13,30
polyfosfát + $\text{FeCl}_3$	G6	1,53	15,30

Schopnost síťování HK z roztoku byla nejprve testována pro nižší molární koncentrace ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Síťovací činidla v tak nízké molární koncentraci nebyly schopny síťovat HK z roztoku, proto byla zvolena jako vhodná molární koncentrace síťovacích činidel  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Z Tab. 4 je zřejmé, že základní charakteristika síťovaných hydrogelů v podobě měření pH a obsahu sušiny se diametrálně liší vzorek od vzorku. Hydrogely síťované z roztoku humátu jsou charakteristické extrémně vyšším pH, což je způsobeno vysokým pH roztoku humátu před síťováním (humínové kyseliny rozpuštěné v hydroxidu sodném viz kap. 4.3). Hydrogely síťované z roztoku polyfosfátu jsou charakteristické vysokým obsahem pevného podílu ve struktuře hydrogelu, což svědčí o tom, že humínové kyseliny jsou schopny snadněji koagulovat z roztoku polyfosfát než z humátu. Hydrogely síťované chloridem vápenatým se odlišovaly svým zbarvením oproti ostatním hydrogelům. Výrazné odlišnosti ve zbarvení byly pozorovány především u hydrogelu G2, jehož barva byla tmavě hnědá (viz Obr. 30).

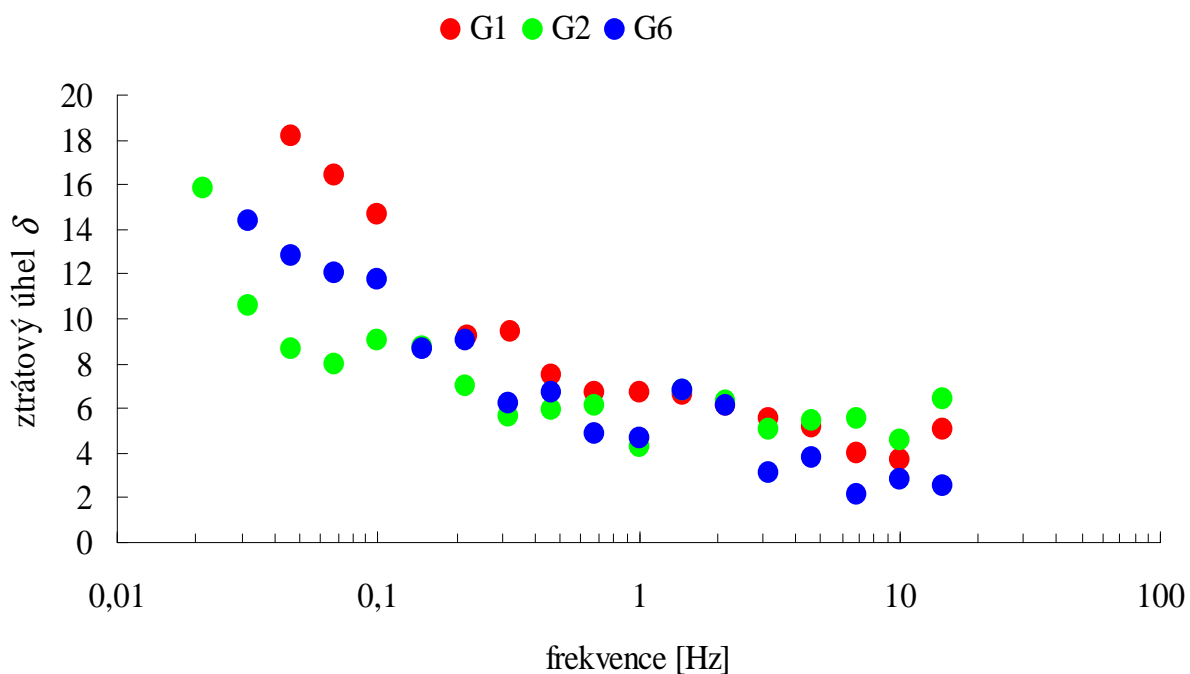
Znatelný rozdíl byl pozorován i u výtěžnosti jednotlivých hydrogelů. Při použití chloridu vápenatého jako síťovacího činidla byly výtěžky hydrogelů znatelně menší než v případě použití chloridu hořečnatého respektive chloridu železitého. Ve srovnání s ostatními síťovacími činidly se vápenaté ionty jeví jako nejhorší koagulační ionty. Železité ionty jsou schopny lépe síťovat humínové kyseliny z roztoku, jelikož mají vyšší náboj oproti vápenatým a hořečnatým iontům. Lepší koagulační schopnosti hořečnatých iontů oproti vápenatým jsou zřejmě způsobeny odlišnostmi v hustotě nábojů. Hořčík disponuje menším atomovým poloměrem než vápník, tím pádem je náboj rozložen na menší povrch a hustota náboje je tedy v případě hořčíku vyšší.

### 5.3.1 Viskoelastické vlastnosti síťovaných hydrogelů

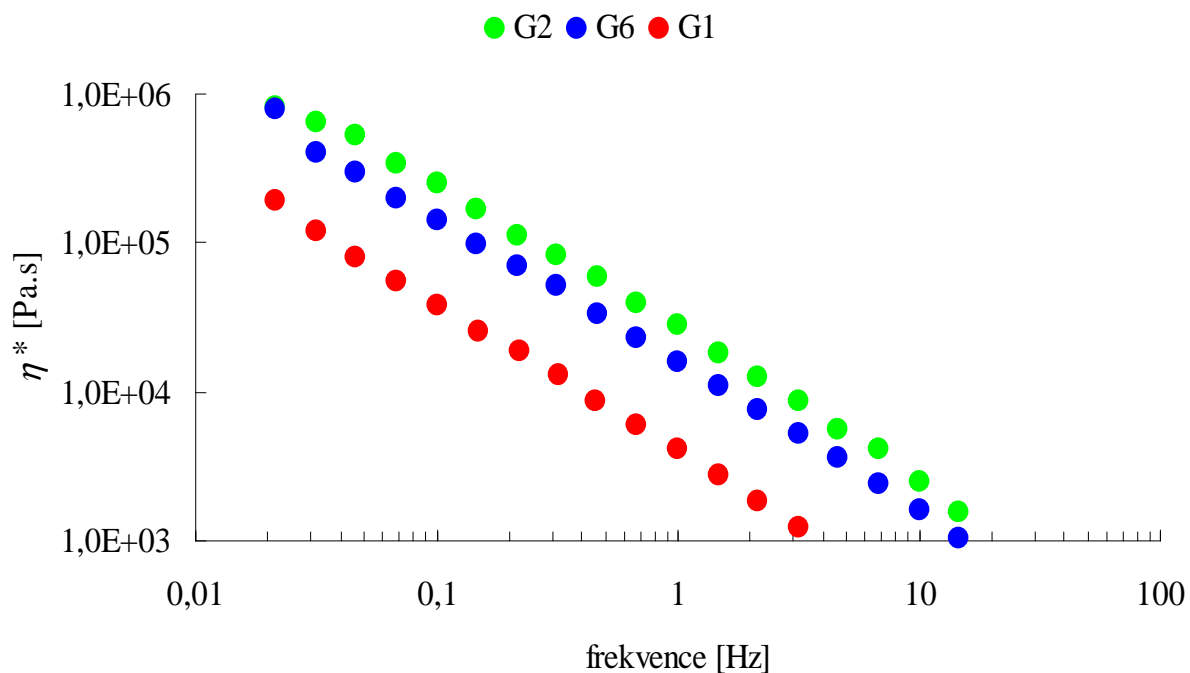
Pro studium viskoelastických vlastností síťovaných hydrogelů byly použity oba dva typy reometrů. Reometr ARG2 Rheometer TA Instruments byl použit pro měření vzorků s označením G3, G4 a G5, zatímco reometr Haake RS 100 s jednorázovými hliníkovými senzory byl použit pro měření vzorků s označením G2, G6 a referenčního gelu G1. Viskoelastické vlastnosti uvedených hydrogelů byly posuzovány za použití oscilačního testu. Parametry tohoto testu jsou uvedeny v kap. 4.6.



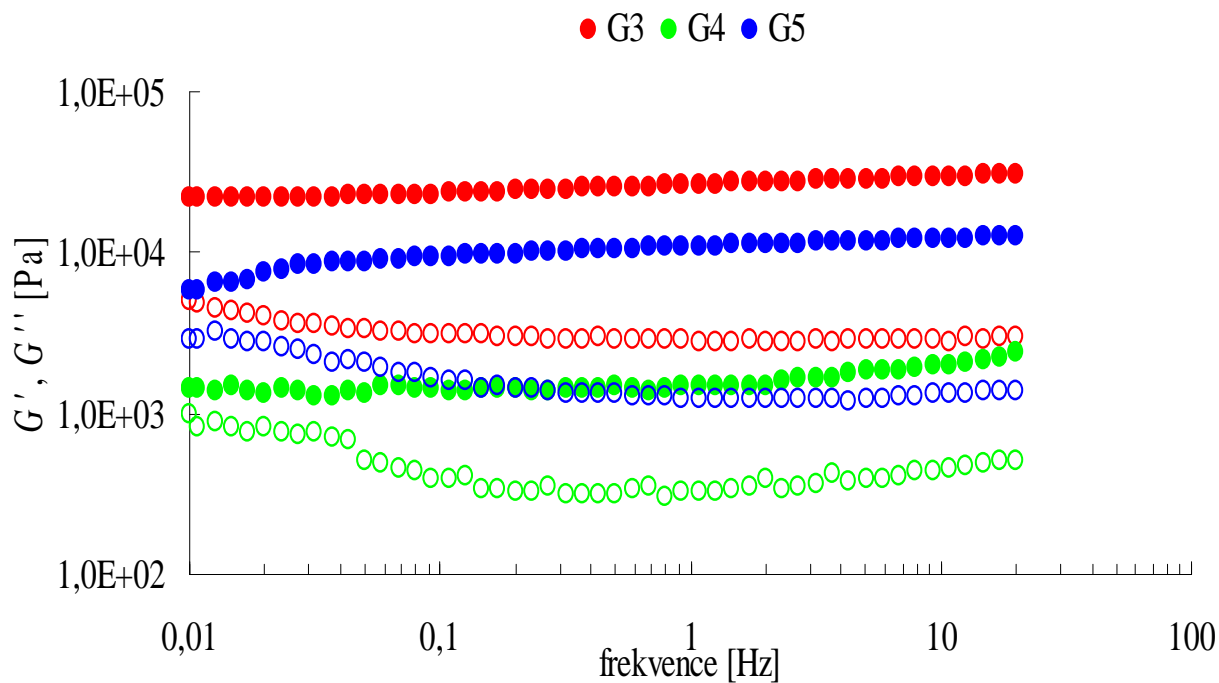
Obr. 19 *Oscilační test: Frekvenční závislost elastického a viskózního modulu pro hydrogely s přidavkem vápenatých a hořečnatých iontů (plná kolečka reprezentují elastický modul  $G'$ , prázdná kolečka reprezentují viskózní modul  $G''$ )*



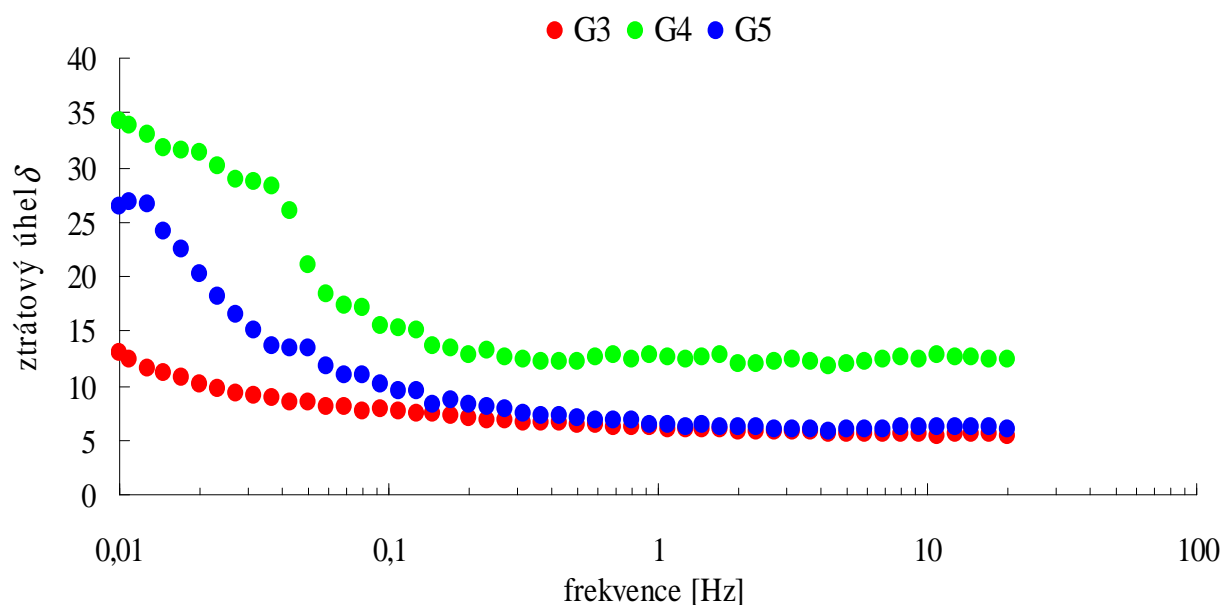
Obr. 20 *Oscilační test: Frekvenční závislost ztrátového úhlu  $\delta$  pro hydrogely s přidavkem vápenatých a hořečnatých iontů*



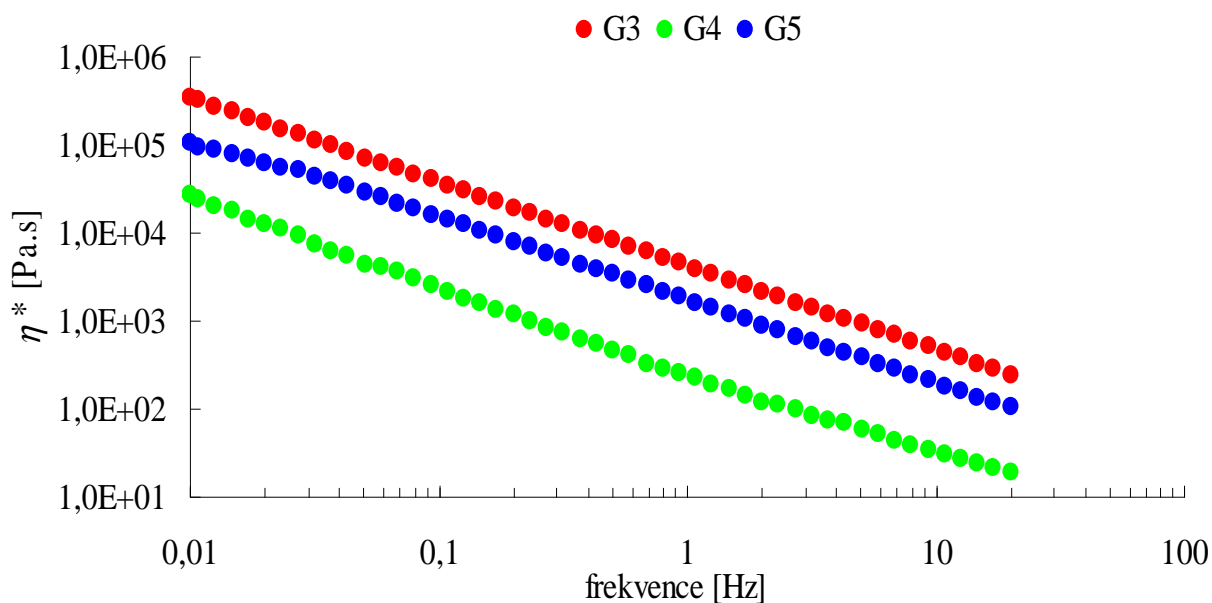
Obr. 21 *Oscilační test: Frekvenční závislost komplexní viskozity  $\eta^*$  pro hydrogely s přidavkem vápenatých a hořečnatých iontů*



Obr. 22 *Oscilační test: Frekvenční závislost elastického a viskózního modulu pro hydrogely s přidavkem vápenatých a hořečnatých iontů (plná kolečka reprezentují elastický modul  $G'$ , prázdná kolečka reprezentují viskózní modul  $G''$ )*



Obr. 23 *Oscilační test: Frekvenční závislost ztrátového úhlu  $\delta$  pro hydrogely s přidavkem vápenatých a hořečnatých iontů*



Obr. 24 *Oscilační test: Frekvenční závislost komplexní viskozity  $\eta^*$  pro hydrogely s přidavkem vápenatých a hořečnatých iontů*

Z přiložených grafů je patrné, že všechny připravené hydrogely disponují plně síťovanou strukturou, o čemž svědčí Obr. 19, Obr. 22, kdy elastický modul výrazně převyšuje modul ztrátový. Nejmarkantnější rozdíl mezi pamětovým a ztrátovým modulem je pozorován u hydrogelu s označením G3, což svědčí o pevnosti a elasticitě tohoto hydrogelu. Síťování roztoku humátu chloridem vápenatým (G2) a roztoku polyfosfátu chloridem železitým (G6)



vede ke vzniku hydrogelů nejrigidnější struktury ze všech studovaných hydrogelů. Tyto vlastnosti jsou reprezentovány zvýšenými hodnotami obou modulů. Naopak hydrogel s označením G4 s nejvyšším obsahem pevného disponoval nejméně elastickým charakterem. Uvedené odlišnosti v mechanických vlastnostech jednotlivých hydrogelů jsou ještě více patrné z Obr. 21, Obr. 24, které zobrazují závislost komplexní viskozity na měnící se frekvenci. Z uvedených grafů je patrné, že nejvyšší hodnotou komplexní viskozity disponují hydrogely G2 a G6 a naopak hydrogel s označením G4 je charakterizován nejnižší hodnotou komplexní viskozity. I přes vysoké procento vody ve struktuře hydrogelu dosahuje komplexní viskozity poměrně vysokých hodnot, což svědčí o plně síťované struktuře všech testovaných hydrogelů. S rostoucí hodnotou frekvence při konstantní amplitudě deformace hodnota komplexní viskozity lineárně klesá, což je opět typickým znakem plně síťovaných gelů. Z grafů Obr. 20, Obr. 22, které zobrazují závislost ztrátového úhlu  $\delta$ , definovaného rovnicí (4), na frekvenci lze odečíst, zda mají jednotlivé hydrogely tendenci se chovat více elasticky či viskózně. Hydrogely s označením G3 a G5 mají při vyšších frekvencích podobné charakteristiky v podobě ztrátového úhlu, jehož hodnoty dosahují poměrně malých rozměrů, což svědčí o tom, že testované hydrogely se chovají při vyšších frekvencích více elasticky. Zatímco hydrogel s označením G2 disponuje v téměř celém rozsahu konstantní hodnotou ztrátového úhlu, což znamená, že s měnící se frekvencí se nemění jeho viskoelastické chování a stále má tentýž viskoelastický charakter, u hydrogelu G5 dochází při snižování frekvence ke zvýšení hodnoty ztrátového úhlu, zvyšuje se hodnota ztrátového modulu a hydrogel nedisponuje tak vysokým elastickým charakterem jako v případě hydrogelu G2. Tento fakt je způsoben tím, že obecně viskoelastické materiály lépe odolávají deformaci při vyšších frekvencích (hydrogely se budou chovat více elastičtěji), zatímco materiál vystavený konstantnímu napětí při nižších frekvencích hůře odolává tomuto napětí (hydrogel se chová více viskózně). Hydrogel s označením G4 dosahuje v celém měřicím rozsahu frekvencí vyšších hodnot než v případě dvou výše zmíněných hydrogelů a při  $f < 0,1$  se hodnota ztrátového úhlu rapidně zvyšuje. Rychlý nárůst ztrátového úhlu u hydrogelu G4 při nízkých frekvencích je způsoben konzistencí hydrogelu a neschopností odolávat napětí při nízkých frekvencích. Výsledky měření viskoelastických vlastností jednotlivých hydrogelů nemusí zcela odpovídat realitě, mohou být zatíženy chybou měření vzhledem k tomu, že k měření byly použity dva reometry.

## 5.4 Příprava huminových hydrogelů s inkorporovanými měďnatými ionty

Schopnosti difúze měďnatých iontů do struktury huminových hydrogelů je na pracovišti autora věnována pozornost již delší dobu. Přípravou hydrogelů s inkorporovanými měďnatými ionty z roztoku či přímo při srážení hydrogelu se zabýval Sedláček ve své dizertační práci [7]. Interakce měďnatých iontů s funkčními skupinami huminových kyselin vede ke vzniku hydrogelů, který se odlišuje svými vlastnostmi, počínaje vizuálními, přes mechanické, až po obsah sušiny či vnitřní pH. Měď disponuje poměrně vysokou molární hmotností, což výrazně ovlivňuje procentuální zastoupení pevného podílu ve struktuře hydrogelu. Hydrogely G7 a G8 byly připraveny difúzí měďnatých iontů (zdrojem těchto iontů byly roztoky chloridu měďnatého o různých koncentracích) do základního hydrogelu G1. Z Tab. 5 je zřejmé, že množství difundovaných měďnatých iontů do struktury základního hydrogelu výrazně ovlivňuje zastoupení pevného podílu ve struktuře a vnitřní pH hydrogelu.

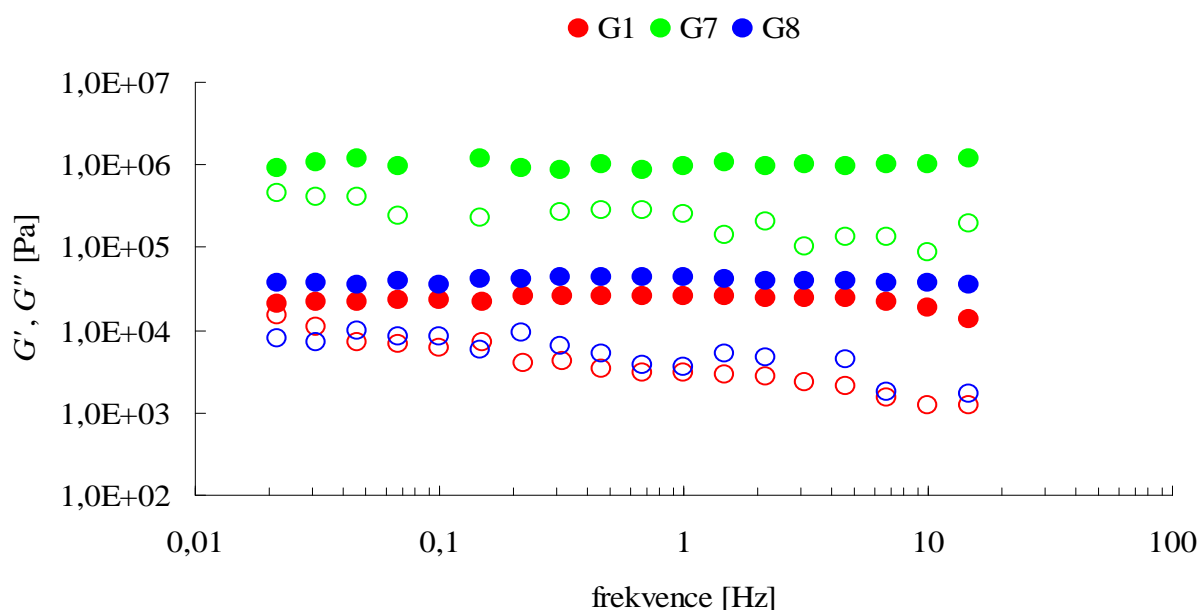
Vyšší molární koncentrace chloridu měďnatého výrazně snižuje hodnotu pH, což je logické, jelikož chlorid měďnatý je sůl slabého hydroxidu a silné kyseliny. Vysoká hodnota obsahu sušiny v hydrogelu s označením G7 je způsobena jednak nízkým pH, ve kterém huminové kyseliny lépe precipitují, ale hlavním důvodem je přítomnost měďnatých iontů, které svým zabudováváním do struktury podporují přeuspořádávání vazeb v hydrogelu a lepší síťování huminových kyselin z roztoku. Samy také přispívají ke zvýšení procentuálního zastoupení pevného podílu díky své vysoké molekulové hmotnosti. Hydrogel G8, který byl dopován měďnatými ionty z roztoku o nižší molární koncentraci nejevil razantní změny v obsahu pevného podílu oproti základnímu hydrogelu G1. Vnitřní pH tohoto hydrogelu se také téměř shodovalo s pH základní hydrogelu. Tak nízké molární koncentrace nemají zásadní vliv na charakteristiku vzniklého hydrogelu.

Tab. 5 Charakteristika hydrogelů s inkorporovanými měďnatými ionty

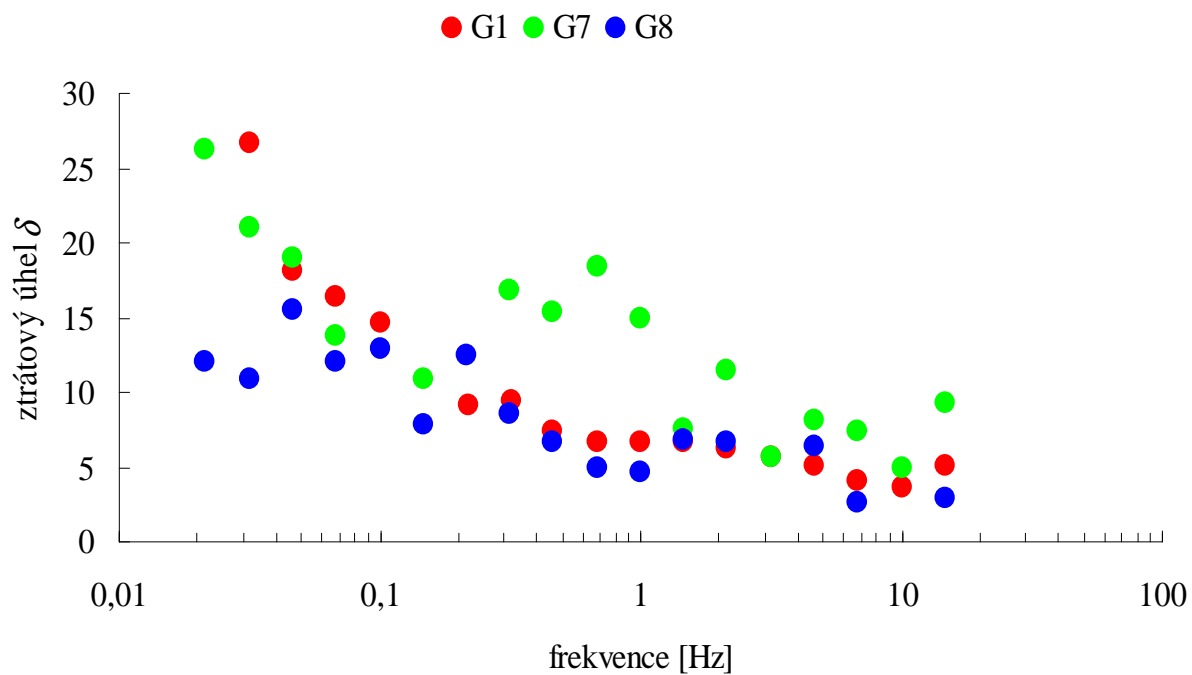
označení hydrogelu	zdroj měďnatých iontů	obsah sušiny [hm. %]	vnitřní pH
G7	1 M CuCl <sub>2</sub>	29,76	1,53
G8	0,1 M CuCl <sub>2</sub>	17,01	2,19

#### 5.4.1 Viskoelastické vlastnosti hydrogelů s inkorporovanými měďnatými ionty

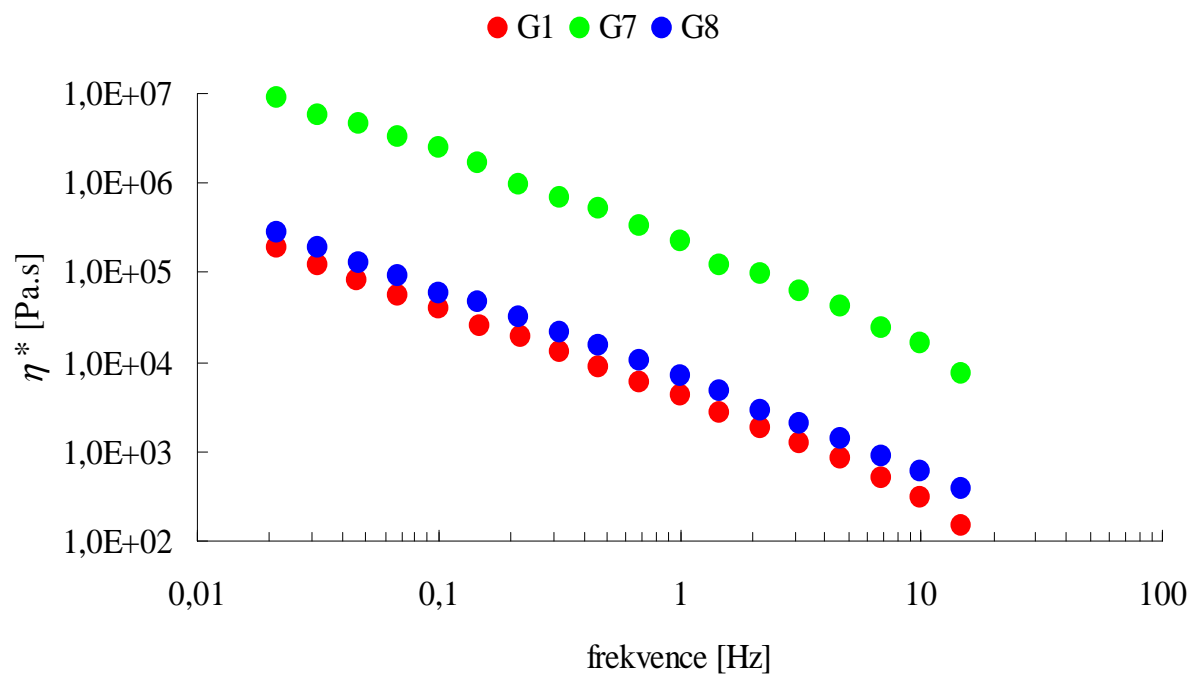
V této kapitole byl posuzován vliv přídavku měďnatých iontů různých koncentrací na viskoelastické vlastnosti výsledných hydrogelů. Pro měření viskoelastických vlastností hydrogelů s označením G7 a G8 byl použit reometr typu Haake RS 100, vzhledem k tomu, že měď má poměrně silné korozivní účinky, musely být použity jednorázové hliníkové senzory typu deska/deska. Viskoelastické vlastnosti těchto hydrogelů byly posuzovány jednoduchým oscilačním testem, jehož parametry jsou uvedeny v kap. 4.6. Jako u ostatních hydrogelů, i v případě hydrogelů G7 a G8 byly zjišťovány frekvenční závislosti elastického  $G'$ , viskózního modulu  $G''$ , komplexní viskozity  $\eta^*$  a ztrátového úhlu  $\delta$ .



Obr. 25 Oscilační test: Frekvenční závislost elastického a viskózního modulu pro hydrogely s inkorporovanou mědí (plná kolečka reprezentují elastický modul  $G'$ , prázdná kolečka reprezentují viskózní modul  $G''$ )



Obr. 26 *Oscilační test: Frekvenční závislost ztrátového úhlu  $\delta$  pro hydrogely s inkorporovanou mědí*



Obr. 27 *Oscilační test: Frekvenční závislost komplexní viskozity  $\eta^*$  pro hydrogely s inkorporovanou mědí*

Obr. 25 zobrazuje závislost elastického a viskózního modulu na frekvenci. Z uvedené závislosti je zřejmé, že přidavek měďnatých iontů do struktury základního hydrogelu G1 výrazně ovlivňuje viskoelastické vlastnosti výsledného hydrogelu. Z Obr. 25 je patrné, že přidavkem většího množství měďnatých iontů zvyšuje jak elastický, tak viskózní modul. Gel s označením G7 se vyznačuje vyšší hodnotou obou typů modulů, což svědčí o jeho rigidnější struktuře a vyšším elastickém charakteru.

Obr. 27 zobrazuje závislost komplexní viskozity na frekvenci. Z uvedeného grafu je patrné, že hydrogel s větším přidavkem měďnatých iontů disponuje vyšší hodnotou komplexní viskozity, což svědčí o jeho rigidnějším charakteru. Oba tyto hydrogely jsou charakteristické vysokou komplexní viskozitou.

Srovnání frekvenční závislosti obou modulů pro základní hydrogel G1, G7 a G8 s difundovanými měďnatými ionty (viz Obr. 25) vede k očekávané skutečnosti, základní hydrogel G1 disponuje nižší hodnotou obou modulů než hydrogely G7 a G8, do nichž byla nadifundována měď. Již při práci s hydrogelem G7 byl vizuálně pozorovatelný rozdíl v konzistenci hydrogelu. Práce s tímto hydrogelem byla obtížnější oproti ostatním hydrogelům, jelikož tento hydrogel se vyznačoval pevnou strukturou již na omak. Přidavek měďnatých iontů do struktury klasicky připravovaného hydrogelu huminových kyselin má velký vliv na výsledné vlastnosti hydrogelu. Při přidavku většího množství měďnatých iontů se hydrogely vyznačují pevnější strukturou a elastičtější charakterem, vzniklý hydrogel je tedy rigidnější, zatímco přidavek malého množství měďnatých iontů způsobuje pouze nepatrný nárůst elastického i viskózního modulu oproti hydrogelu G1.

V případě hydrogelů s inkorporovanou mědi přecházely měďnaté ionty z roztoku  $\text{CuCl}_2$  již do zgelovatěné formy základního hydrogelu. Tím pádem bylo k dispozici méně volných funkčních skupin, kam by se mohla navazovat měď oproti výše uvedeným hydrogelům, kde byly vícemocné ionty kovů přidávány již při gelaci. Tento fakt také výrazně ovlivňuje viskoelastické vlastnosti připravených hydrogelů. Nicméně, jak je patrné z předchozí diskuze, i při inkorporaci až po vlastním sesíťování gelu vede přítomnost měďnatých iontů ke zpevnění gelové struktury.

## 6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zaměřuje na optimalizaci metody přípravy a studium základních fyzikálně- chemických vlastností jednotlivých hydrogelů huminových kyselin. Hlavním cílem byla studie viskoelastických vlastností jednotlivých hydrogelů v závislosti na metodě přípravy a přidavku vícemocných kovových iontů.

V úvodní pasáži experimentální části byl diskutován vliv nečistot na základní fyzikální charakteristiku (pH a obsah sušiny) a viskoelastické vlastnosti základního huminového hydrogelu. Tyto experimenty vedly ke zjištění, že odstraňování kyselých nečistot ze struktury hydrogelu nemá výraznější vliv na výsledné viskoelastické vlastnosti zkoumaných materiálů, pouze ovlivňuje vnitřní pH hydrogelu.

V další fázi experimentální části byla zkoumána schopnost síťování huminových kyselin vícemocnými kovovými ionty z roztoku humátu v louhu a polyfosfátu. Motivací ke studiu schopnosti síťování huminových kyselin z roztoku různými kovovými ionty byl fakt, že huminové kyseliny se ve svém přirozeném prostředí (voda, půda ...) dostávají do styku s látkami různého charakteru včetně polutantů v podobě toxických iontů kovu, které jsou zodpovědné za znečišťování přírodního ekosystému. Experimenty spojené s interakcí právě těchto iontů kovů s HK by mohly vést ke zjištění, jakou funkci hrají huminové látky v ekosystému v procesech, jako jsou například samočištění půd či vody, transport nezbytných látek k různým organismům skrz půdu apod. Vzhledem k tomu, že huminové kyseliny rozpuštěné v roztoku lze síťovat širokou škálou látek rozličného chemického původu, naskytují se různé možnosti, jak lze modifikovat fyzikálně- chemické, mechanické a sorpční vlastnosti hydrogelů. Jednoduchými úpravami přípravy jednotlivých hydrogelů lze připravit hydrogel „šitý na míru“ pro určitý typ půdy. V přiložené práci nejlepšími elastickými vlastnostmi vynikal hydrogel síťovaný chloridem hořečnatým z roztoku humátu a dle předpokladů hydrogel síťovaný železitými ionty z roztoku polyfosfátu. Železité ionty stabilizují strukturu třemi vazbami, což je důvodem, proč tento hydrogel má nejpevnější charakter z testovaných hydrogelů.

V poslední pasáži experimentální části byl zkoumán vliv difúze vícemocných kovových iontů (jako modelový iont byl vybrán  $\text{Cu}^{2+}$ ) z roztoku do struktury základního hydrogelu. Přítomnost měďnatých iontů ve struktuře hydrogelu huminových kyselin ovlivnila široké spektrum zkoumaných vlastností hydrogelu, počínaje základními fyzikálními vlastnostmi v podobě měření pH. Měďnaté ionty také výrazně ovlivňují mechanické vlastnosti hydrogelů (změna konzistence byla patrná již při vizuálním zkoumání). Přítomnost vícemocných kovových iontů v neposlední řadě ovlivňuje také chemickou strukturu.

Huminové látky jsou fascinující sloučeniny s nepřeberným množstvím aplikací, jejichž charakter a potenciální využití není ještě zdaleka dobře prozkoumán. K pochopení jejich funkce a rozsáhlejšího využití je nezbytností znát mechanismus jejich účinku v přirozeném prostředí. Zmíněné vlastnosti, objasnění vnitřní struktury a rozvoj využití huminových látek jsou pro mě motivací pro další výzkum.

## 7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PITTER P. *Hydrochemie*. 4th ed. Praha : VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978–80–7080–701–9
- [2] SKOKANOVÁ, M, DERCOVÁ, K. Humínové kyseliny. Pôvod a štruktúra. *Chemické listy*. 2008, č. 102, s. 262–265.
- [3] WEBER, J. *Humintech®/ Definition Of Soil Organic Matter & Humic Acids Based Products* [online]. 2008 , 16.1.2008 [cit. 2009–11–28]. Dostupný z WWW: <[http://www.humintech.com/001/articles/article\\_definition\\_of\\_soil\\_organic\\_matter4](http://www.humintech.com/001/articles/article_definition_of_soil_organic_matter4)>
- [4] VRBA, V, HULEŠ, L. Humus – půda – rostlina (2) Humus a půda. *Biom.cz* [online]. 2006–11–14 [cit. 2009–11–28]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-2-humus-a-puda>>. ISSN: 1801–2655.
- [5] KLUČÁKOVÁ, M. Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech. *CHEMagazín*. 2004, roč. XIV, č. 3, s. 8–9.
- [6] STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: Genesis, composition reactions*. 2nd edition. New York: John Wiley and Sons, 1994. 496 s. ISBN 0–471–59474–1.
- [7] SEDLÁČEK, P. *Hydrogely huminových kyselin – experimentální model i aplikační forma*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 139 s. (přílohy 51 s.). Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [8] MOŤKA, P. *Frakcionace huminových kyselin izolovaných z lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 53 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [9] PEKAŘ, M., KLUČÁKOVÁ, M. Alternativní neenergetické aplikace lignitu, *CHEMagazín* 2003, roč. XIII, č. 1, s. 8–10.
- [10] KLUČÁKOVÁ M. Interakce huminových kyselin s kovovými ionty v suspenzích. *Chemické listy*, 2003, vol. 97, no. 8, s. 687.
- [11] SEDLÁČEK, P. *Reologie gelů – stručný přehled*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2007. 34 s.
- [12] WEIN, O. Úvod do reologie. Brno: Malé centrum, 1996. 84 s.
- [13] VON WANDRUSZKA, Ray. Humic acids: Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation. *Geochemical Transactions* [online]. 2000, vol 1 [cit. 2010–02–08]. Dostupný z WWW: <<http://www.geochemicaltransactions.com/content/1/1/10/figure/F3>>
- [14] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. VŠCHT v Praze, 2002, p. 163–168. ISBN 80–7080–475–0.

- [15] POVOLEDO D., GOLTERMAN H. L.: Humic substances: Their structure and function in the biosphere. Netherland: Centre for agricultural publishing and documentation, 1975. 368 p.
- [16] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii [online]. Verze 1.0, 2005 [citováno. 2010-01-27]. VŠCHT v Praze. Dostupné z: [http://vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid\\_ex-001/](http://vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid_ex-001/)
- [17] Sein, L. T. Jr., Varnum, J. M., Jansen, S. A.: Conformation Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, vol. 33, pp. 546–552.
- [18] ČOUPEK, P. *Online – Geologická encyklopedie* [online]. 25.1.2008 [cit. 2010-04-07]. Geologická encyklopedie. Dostupné z WWW: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?kaustobiolit>
- [19] Sutton, R., Sposito, G.: Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environ Sci Technol.*, 2005, vol. 39, no. 23, pp. 9009–9015.
- [20] BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; WALTERS, K. *An introduction to rheology*. Amsterdam, The Netherlands : Elsevier, 1993. 199 s.
- [21] KUDLÁČKOVÁ, M. Využití gelů s vyšší koncentrací heparinu v chirurgické praxi . *Interní med.* [online]. 2007, 4, [cit. 2010-04-11]. Dostupný z WWW: <http://www.solen.cz/pdfs/int/2007/04/13.pdf>.
- [22] TANAKA, Toyochi. Phase transitions of Gels. In ACS Symposium Series (1991), 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), 1–23.
- [23] KLAVIS, M.; EGLITE, L. Immobilisation of humic substances. *Colloids and surfaces* [online]. 2001, 203, [cit. 2010-04-14]. Dostupný z WWW: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
- [24] LAOR, Y.; ZOLKOV, CH.; ARMON, R. . Immobilizing humic acid in a sol–gel matrix : A new tool to study humic–contaminants sorption interactions. *Environ. Sci. Technol.* [online]. 2002, 36, [cit. 2010-04-15]. Dostupný z WWW: [www.pubs.acs.org](http://www.pubs.acs.org).
- [25] KOOPAL, L.K., et al. Chemical immobilisation of humic acid on silica. *Colloids and surfaces* [online]. 1998, 141, [cit. 2010-04-15]. Dostupný z WWW: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [26] SEKI, H.; SUZUKI, A.; KASHIKI, I. Adsorption of lead ions on immobilized humic acid. *Colloid interface sci.* [online]. 1990, 34, [cit. 2010-04-15]. Dostupný z WWW: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [27] SEDLÁČEK, P.; KLUČÁKOVÁ, M. Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *Geoderma* [online]. 2009, 153, [cit. 2010-04-15]. Dostupný z WWW: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

- [28] CESPI, Marco, et al. Stress relaxation test for the characterization of the viscoelasticity of pellets . *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* [online]. 2007, 67, [cit. 2010–04–17]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [29] SCHUETZ, Yannic B.; GURNY, Robert; JORDAN, Olivier. A novel thermoresponsive hydrogel based on chitosan. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* [online]. 2008, 68, [cit. 2010–04–20]. Dostupný z WWW: www.sciencedirect.com
- [30] MARQUES, P.T., et al. Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch : Effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2006, 66, [cit. 2010–04–20]. Dostupný z WWW: www.sciencedirect.com
- [31] ROBERTS, S.A.; CAMERON, R.E. The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinisation. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2002, 50, [cit. 2010–04–20]. Dostupný z WWW: www.sciencedirect.com
- [32] PICCOLO, A., Humus and Soil Conservation. In *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Ed. A. Piccolo Elsevier, Amsterdam, 1996. pp. 225–264
- [33] KLÖCKING, R. a HELBIG, B.: Medical Aspects and Applications of Humic Substances. In *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications*. Ed. A. Steinbüchel a R. H. Marchessault, pp. 1 – 17, Willey –VCH Verlach, Weinheim, 2005
- [34] CHALUPOVÁ, Z., et al. Farmaceutické hydrofilní gely. *Česká a slovenská farmacie* [online]. 2005, 54, [cit. 2010–05–06]. Dostupný z WWW: [http://www.prolekare.cz/ceska-slovenska-farmacie-clanek?id=3283&confirm\\_rules=1](http://www.prolekare.cz/ceska-slovenska-farmacie-clanek?id=3283&confirm_rules=1)
- [35] KLUČÁKOVÁ, M., KALÁB, M., PEKAŘ, M., LAPČÍK, L.: Study of Structure and properties of Humic and Fulvic Acids. II. Study of Adsorption of Cu<sup>+</sup> ions to Humic Acids Extracted from Lignite, *J.Polym.Mater* 19 (3) 2002



## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### 8.1 Použité zkratky

HL	humínové látky
HK	humínové kyseliny
FK	fulvínové kyseliny
HU	huminy
NMR	nukleární magnetická resonance
DE	Debořino číslo
UV–VIS	ultrafialová a viditelná oblast spektra elektromagnetického záření

### 8.2 Použité symboly

$w$	hmotnostní zlomek
$De$	Debořino číslo
$T, \Delta t$	čas
$\sigma$	smykové napětí
$\omega$	úhlová rychlost
$\gamma$	smyk
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost
$G'(\omega)$	elastický (paměťový) modul
$G''(\omega)$	viskózní (ztrátový) modul
$G$	relaxační modul ve smyku
$\eta^*(\omega)$	komplexní viskozita
$\delta$	ztrátový úhel
$\kappa$	měrná vodivost
$c$	molární koncentrace

## 9 PŘÍLOHY



Obr. 28 ARG2 Rheometer TA Instruments (vlevo) a reometr Haake RS 100 (vpravo)



Obr. 29 Senzor pro reometr ARG2 Rheometer TA Instruments (vlevo) a jednorázový hliníkový senzor pro reometr Haake RS 100 (vpravo)



Obr. 30 *Hydrogel G2 – humát síťovaný chloridem vápenatým*



Obr. 31 *Hydrogel G3 – humát síťovaný chloridem hořečnatým*





Obr. 32 *Hydrogel G4 – polyfosfát síťovaný chloridem vápenatým*



Obr. 33 *Hydrogel G5 – polyfosfát síťovaný chloridem hořečnatým*



Obr. 34     *Hydrogel G6 – polyfosfát síťovaný chloridem železitým*